

# Фуллереновые микрокристаллы как адсорбенты органических соединений

© В.И. Березкин<sup>¶</sup>, И.В. Викторовский, А.Я. Вуль\*, Л.В. Голубев\*, В.Н. Петрова, Л.О. Хорошко

Научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук,  
197110 Санкт-Петербург, Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 декабря 2002 г. Принята к печати 27 декабря 2002 г.)

Представлены результаты исследования адсорбционных свойств фуллеренов. Действие фуллеренов в качестве адсорбентов сравнивается с действием сажи и активного угля. По своим адсорбирующим способностям сажа оказывается на уровне активных углей. В составе сажевого материала фуллерены не проявляются, а как самостоятельный адсорбент они значительно эффективней, чем активный уголь. Обсуждаются возможные механизмы адсорбции фуллеренов. Делается вывод, что адсорбционные способности фуллеренов реализуются главным образом через дисперсионные взаимодействия. Представлены некоторые теоретические оценки.

## 1. Введение

Углеродные адсорбенты в виде активных (активированных) углей (гранулированных или порошкообразных) широко используются в различных отраслях, в том числе в пищевой промышленности, для очистки и кондиционирования воды, газоочистки, в медицине и фармацевтике, в производстве катализаторов и т.д. Активные угли получают из древесины, торфа, скорлупы орехов, ископаемых углей, угольно-смоляных паст, сажепечковых смесей, органических смол и т.д. Мировое производство исчисляется величиной в несколько сотен тысяч тонн в год.

Другим представителем дисперсного твердого углерода, который также используется в промышленных масштабах, является сажа. В качестве адсорбента она исследована в значительно меньшей мере и для этих целей в дисперсном виде обычно не применяется. Используется в основном как усилитель каучука в производстве резины, для изготовления типографских красок, пластмасс, угольных электродов, расходных материалов для оргтехники и т.д. Мировое производство исчисляется миллионами тонн в год.

Наконец, фуллерены, получаемые экстракцией из сажевого материала и производство которых еще не вышло за пределы исследовательских лабораторий, пока не находят промышленного применения, несмотря на общепризнанную перспективность данной формы твердого углерода. Хотя физика и химия фуллеренов в последнее десятилетие развиваются достаточно интенсивно, их адсорбционные свойства остаются по сей день практически не известными.

В настоящей работе исследуется адсорбирующее действие фуллеренов и сравнивается с действием активированного угля и сажи.

## 2. Методика эксперимента

### 2.1. Исходные материалы

Использовались образцы природной речной воды и стоков фармацевтического предприятия. Были исследованы также специально приготовленные в дистиллированной воде контрольные растворы некоторых органических веществ, с концентрацией, не превышающей пределы их растворимости в воде. В качестве адсорбентов были выбраны:

- 1) гранулированный измельченный активный уголь промышленного производства на основе березовой древесины марки БАУ-А;
- 2) сажа, содержащая фуллерены;
- 3) та же сажа после экстракции фуллеренов;
- 4) общий фуллереновый экстракт, выделенный из этой сажи.

Уголь упомянутой марки предназначен для адсорбции органических веществ из водных растворов и считается одним из наиболее эффективных для этих целей. Сажа получена в электродуговой камере по технологии, обычной для производства фуллеренов, и из нее экстрагировалось примерно 5% фуллеренов. Фуллерены предварительно размалывались до состояния тонкого порошка.

### 2.2. Подготовка проб

В аликвотные порции воды (500 мл) добавляли навески активированного угля (0.5 г), фуллереновой сажи (0.5 г), сажи без фуллеренов (0.475 г) и фуллеренов (0.025 г). Смесь, периодически взбалтывая, оставляли в темных закрытых стеклянных емкостях на две недели при комнатной температуре. После этого воду фильтровали и экстрагировали в делительной воронке. В качестве экстрагентов-растворителей использовались метилен хлорид и диэтиловый эфир.

<sup>¶</sup> E-mail: v.berezkin@inbox.ru  
Fax: (812)2307939

**Таблица 1.** Результаты хроматографического анализа проб природной речной воды, соответствующие данным рис. 1. Указаны идентифицированные органические соединения, их времена выхода и концентрации

№	Наименование соединения	Время выхода	Концентрация примесей	
			до очистки	после очистки
		мин	мкг/л	
1	Алканы	16–30	0.4	–
2	Алкадиены Диэтил-диметил-3.5-октадиен	26.3	0.8	–
3	Жирные кислоты Капроновая Энантовая Каприловая Пальмитиновая Стеариновая Прочие	12.3 15.0 18.0 38.6 42.6 23.7	1.0 1.0 0.5 14.2 0.7 0.4	– – – – – –
4	Алкенолы Алкил-гептенол	17.7	0.6	–
5	Эфиры жирных кислот Метил-этил-пропил пропаноат Диэтиловый эфир адипиновой кислоты	30.3 31.6	2.0 2.0	– –
6	Эфиры фталевой кислоты Диэтиловый Ди(изо)бутиловый Дибутиловый Диоктиловый	30.3 36.7 38.9 51.2	0.4 1.0 43.5 1.1	– – – –
7	Замещенные 1.3-диоксаны	19.1 26.7 28.2	0.7 0.5 1.3	– – –
8	Хлорсодержащие соединения Хлоралкан* Дихлорпропилацетат* Тетрахлорпропан* Хлоралкен* Хлоралкен*	8.7 10.5 11.2 14.0 20.0	8.1 2.3 1.0 0.6 –	4.0 1.5 1.0 4.0 1.2
9	Прочие соединения Толуол* Бутилацетат* Эпиювабион	8.2 8.8 40.1	37.2 6.5 1.0	21.3 – –
Суммарная концентрация органических примесей:			125.0	33.0

\* *Примечание.* Примеси растворителя (метилен хлорида).

### 2.3. Анализ проб

Производилось хроматографирование на хромато-масс-спектрометре QP-5000 фирмы „Shimadzu“ (Япония) в диапазоне масс от 33 до 450 а.е. и времен выхода 8–65 мин. Использовалась капиллярная колонка длиной 60 м с внутренним диаметром 0.25 мм. Температура колонки поднималась до 290°C по определенной программе. Газ-носитель — гелий. Объем вводимой про-

бы составлял величину 1 мкл. Концентрация компонентов проб оценивалась с помощью метода внутреннего стандарта, который использовался в качестве известной точки отсчета. Для этой цели обычно применялся декан.

Удельная поверхность использованных фуллереновых образцов измерялась на лазерном анализаторе размеров частиц Micro Sizer 201 фирмы „VA Instruments“ (Россия), диапазон измерений 0.2–600 мкм.

**Таблица 2.** Сводные результаты хроматографического анализа проб сточной воды фармацевтического предприятия, соответствующие хлорсодержащим органическим соединениям с временами выхода 22–40 мин. Приводятся времена выхода и концентрации примесей, содержащихся в исходном образце и в образцах после обработки фуллереновой сажей, сажей без фуллеренов и фуллеренами, а также активным углем

№	Время выхода	Концентрация примесей				
		Вода до очистки	Вода после очистки			
			сажа с фуллеренами	сажа без фуллеренов	фуллерены	активированный уголь
мин	мкг/л					
1	22.7	31.0	6.0	3.5	1.0	2.0
2	22.8	5.0	–	–	0.6	–
3	24.2	30.0	5.5	8.0	2.0	3.0
4	24.8	10.0	1.5	2.0	5.0	0.6
5	25.9	3.5	1.5	2.0	–	–
6	26.3	16.5	5.0	1.5	2.0	1.0
7	27.9	5.0	1.5	1.0	1.0	0.4
8	28.8	8.0	2.5	4.0	4.0	1.5
9	29.7	8.0	1.0	1.0	1.5	–
10	30.0	9.0	1.5	1.0	1.0	3.0
11	30.2	2.5	0.5	0.7	0.7	–
12	30.9	3.5	1.0	1.5	1.0	0.4
13	31.0	9.0	1.0	1.5	2.5	0.5
14	31.9	12.5	3.0	4.0	3.5	1.5
15	33.7	10.5	0.5	0.5	1.5	–
16	35.2	4.5	0.7	1.0	0.7	–
17	35.5	3.0	2.0	0.5	–	–
18	35.7	5.0	1.5	0.2	0.5	–
19	35.9	12.0	4.5	1.5	1.0	0.6
20	37.0	5.0	–	–	0.8	–
21	37.6	3.5	0.5	–	–	–
22	38.0	12.0	1.0	0.7	1.5	0.5
23	39.0	6.5	0.6	–	0.7	–
Суммарная концентрация примесей		215.5	42.0	35.5	32.5	15.0

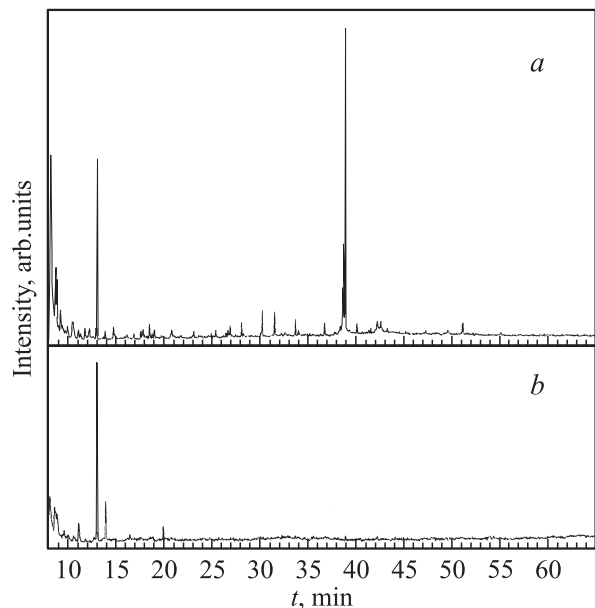
### 3. Результаты исследований

На рис. 1 представлены хроматограммы природной воды, исходной (а) и обработанной фуллереновой сажей (б). Результаты сведены в табл. 1. Хорошо видно, что в относительно чистой воде сажевый адсорбент производит эффективную очистку практически от всех примесей, содержащихся в данном образце воды и принадлежащих к различным классам органических соединений. Пики с временами выхода 8.2 (толуол), 8.7 (хлоралкан), 8.8 (бутилацетат), 10.5 (дихлорпропилацетат), 11.2 (тетрахлорпропан), 14.0 и 20.0 мин (хлоралкены), как оказалось, принадлежат примесям экстрагента, в данном случае метилена хлорида. Пик со временем выхода 13.0 мин принадлежит введенному декану.

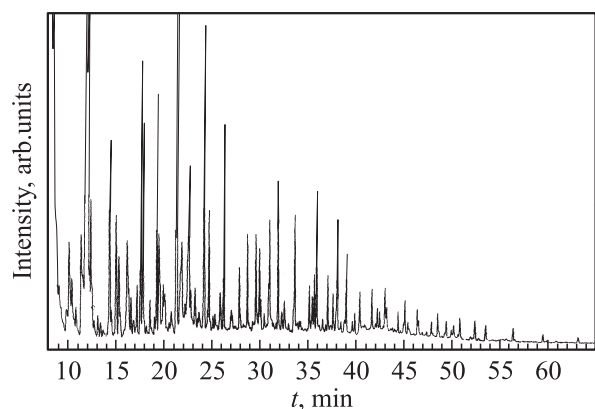
Промышленные сточные воды были использованы для получения количественной оценки эффективности очистки воды различными компонентами сажи и для сравнения их действия с действием стандартного адсор-

бента. Общая исходная хроматограмма использованной воды показана на рис. 2. Наблюдалось около 150 пиков, принадлежавших различным алифатическим, циклическим и ароматическим соединениям. Среди них идентифицированы алканы, кислоты, эфиры, фосфаты, кетоны, азотсодержащие и многие другие вещества. Подавляющее большинство органических примесей составили хлорсодержащие соединения. Ввиду нецелесообразности исследования всей хроматограммы мы ограничились участком с временами выхода 22–40 мин, где общая концентрация примесей составила величину 222.5 мкг/л. Из данного количества концентрация хлорсодержащих соединений была 215.5 мкг/л. Эти вещества и были выбраны для дальнейшего анализа.

Соответствующий участок хроматограммы исходной воды показан на рис. 3, а. Действие адсорбентов проиллюстрировано на рис. 3, б на примере фуллеренов. Количественные данные по результатам очистки воды представлены в табл. 2.



**Рис. 1.** Полные хроматограммы проб природной речной воды: *a* — исходный образец; *b* — тот же образец после обработки фуллереновой сажей.



**Рис. 2.** Полная хроматограмма исходного образца сточной воды фармацевтического предприятия.

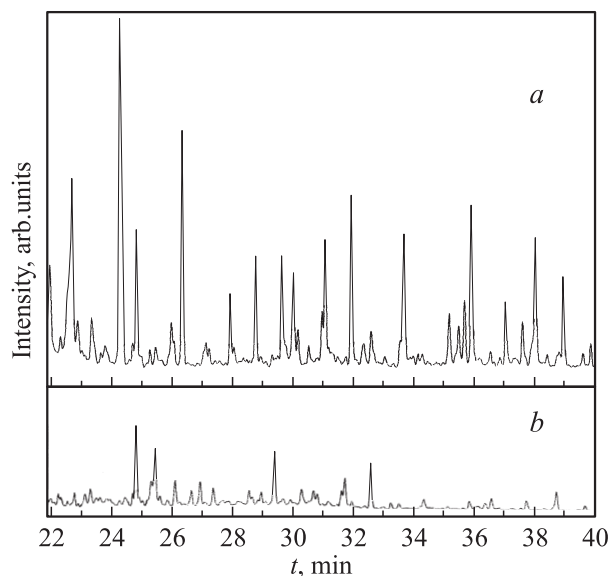
В результате проделанных экспериментов установлено, что все использованные вещества являются эффективными адсорбентами и их действие на качественном уровне примерно одинаково. Фуллерены, а также сажа и активный уголь в сточной воде практически не адсорбировали алканы, кислоты, эфиры и некоторые другие примеси. В количественном выражении, если судить как по отдельным компонентам примесей, так и по суммарным концентрациям примесей в воде после ее обработки, уголь в наших экспериментах явился несколько более эффективным адсорбентом, чем сажа. Обращают на себя внимание два момента.

1. Действие компонентов, составляющих сажевый материал (собственно сажа и фуллерены), явно не аддитивно.

2. Как самостоятельный адсорбент фуллерены в данных образцах сточной воды оказались на порядок более эффективными, чем активный уголь, если учесть их массовое содержание в соответствующих экспериментах.

Для проверки последнего факта были приготовлены контрольные растворы бензола, в которые вносились одинаковые навески фуллеренов и угля. В результате оказалось, что остаточные количества бензола в обработанных растворах либо примерно одинаковы в обоих случаях, либо в растворах, обработанных фуллеренами, бензола остается в 1.5–2 раза меньше.

Следует обратить внимание также на следующие обстоятельства. Плохо растворимые в воде органические примеси, несмотря на растворенное состояние, могли в принципе постепенно подниматься вверх, если они легче воды, или опускаться вниз в противном случае. С другой стороны, частицы активного угля в растворах постепенно опускались на дно, отчасти оставаясь на поверхности и во взвешенном состоянии в объеме образцов. Напротив, частицы фуллереновых микрокристаллов, подавляющее большинство которых (~99%) имело размеры 0.5–150 мкм, в основном оставались на поверхности, частично опускаясь на дно или находясь в виде взвеси. Все это могло исказить результаты в ту или иную сторону. Для прояснения данной ситуации были исследованы контрольные растворы 1,4-диоксана, для которого положение адсорбента не имеет значения, поскольку он смешивается с водой в любых соотношениях. При этом было использовано повышенное (и одинаковое) содержание фуллеренов и угля, поскольку диоксан адсорбируется ими крайне слабо. Результат таков: остаточное содержание данного вещества в рас-



**Рис. 3.** Участки хроматограмм образцов фармацевтических стоков, соответствующие временам выхода от 22 до 40 мин: *a* — хроматограмма исходного образца сточной воды; *b* — одна из типичных хроматограмм того же образца после обработки фуллеренами.

творах после обработки активным углем было примерно в 2 раза меньше, чем после обработки фуллереновым экстрактом.

#### 4. Обсуждение результатов исследования

В исходном материале фуллерены связаны сажевыми частицами и агрегатами, в водной же среде их диссоциация не происходит. Поэтому фуллерены не проявляются в данном случае как индивидуальный адсорбент и аддитивного действия компонентов сажи не наблюдается. Разделение компонентов производится в органических растворителях, и хорошо известно, что из сажи, получаемой в электродуговой камере, обычно извлекается 5–10% фуллеренов. Однако считается, что фуллеренов в такой саже гораздо больше, так как растворимая фракция составляет величину до 37% [1]. Так что большая часть фуллеренов остается в связанном состоянии и полностью не отделяется от сажи даже в органических растворителях.

Адсорбционные свойства фуллеренов, освобожденных от сажевой матрицы, можно соотнести, как оказалось, с особенностями их растворимости. В частности, фуллерены практически не растворяются в полярных растворителях, слабо растворимы в алканах, относительно хорошо растворяются в ароматических углеводородах или их производных [2]. То, что в условиях наших экспериментов фуллерены как адсорбенты проявили себя соответствующим образом, не является удивительным, поскольку в обоих случаях должны действовать одни и те же силы межмолекулярного взаимодействия. Основная разница состояла в том, что в наших экспериментах растворители были сильно разбавлены третьей средой (водой) и назывались примесями.

Для прямой качественной проверки того, каким образом эффективность адсорбции фуллеренов соответствует их растворимости в различных органических веществах, были использованы контрольные растворы толуола, бензола, нитробензола (представители ароматических углеводородов и их производных), гексана (представитель алканов), диоксана (полярный растворитель). Растворимость  $C_{60}$  в этих веществах по данным разных авторов соответственно равна 2.15–2.90 мг/мл, 0.88–1.70 мг/мл, 0.80 мг/мл, 0.040–0.052 мг/мл, 0.041 мг/мл [3]. В результате в данном эксперименте адсорбировался почти весь толуол (99%), 27–87% бензола, 10% нитробензола. Гексан адсорбировался слабо, и диоксан практически не адсорбировался.

Эффективность адсорбентов определяется эффективностью механизмов адсорбции и величиной удельной поверхности. Основной механизм адсорбции, реализующийся в физических адсорбентах, — образование связей ван-дер-ваальсового типа на границе фаз (твердое тело)–(жидкость или газ) между частицами (атомами, молекулами или их агрегатами) адсорбента и адсорбтива, т.е. адсорбируемого вещества.

В зависимости от интенсивности силового поля на поверхности адсорбента при различных внешних условиях могут образовываться адсорбционные слои толщиной в одну или несколько молекул (моно- и полимолекулярная адсорбция). Поэтому реальная удельная поверхность физических адсорбентов может быть гораздо меньше эффективной удельной поверхности, измеряемой экспериментально по адсорбции контрольных веществ.

Благодаря высокой пористости, активные угли обладают развитой внутренней поверхностью с размерами пор от десятых долей нанометров и больше. Они являются эффективными физическими адсорбентами углеводородов и многих их производных. Хорошо известно, что активные угли крайне слабо адсорбируют полярные молекулы, например низшие спирты, аммиак и особенно плохо воду [4].

Как видно из приведенных выше данных, дисперсный углерод в виде сажи также проявляет высокую адсорбционную активность по отношению к различным органическим соединениям. Основными структурными единицами сажи и углей являются графитоподобные нанокристаллиты в виде дефектных и искаженных чечек гексагональных углеродных сеток [5–7]. Протяженность кристаллитов составляет величину 2–3 нм и более, толщина — 1.0–1.7 нм при расстоянии между слоями 0.34–0.37 нм. Присутствуют также аморфный углерод и гетероатомы. Основная разница между данными материалами заключается в характере укладки кристаллитов. В углях они образуют турбостратные слои, в саже из них формируются в основном сферические частицы диаметром примерно от 5–10 нм и больше. В свою очередь сажевые частицы могут объединяться в агрегаты самой разнообразной формы (цепочки, спирали, грозди и т.д.). В связи с этим можно, по-видимому, считать, что механизмы адсорбции сажи и углей в общих чертах имеют одинаковую природу.

Сажа, как хорошо известно, имеет большую удельную поверхность (десятки и сотни  $m^2/g$  [8]), сравнимую по величине с удельной поверхностью активных углей (общий диапазон 0.1– $10^3 m^2/g$ , наиболее характерный — также десятки и сотни  $m^2/g$  [5]). Поэтому при условии приблизительного равенства удельных поверхностей эффективность сажи как адсорбента не должна сильно отличаться от эффективности активных углей, что и наблюдалось в наших экспериментах. Удельная поверхность использованного нами угля достаточно велика, хотя она и может колебаться в довольно широких пределах, например от 258  $m^2/g$  [9] до 915  $m^2/g$  [10].

Действие фуллеренов можно связать как с большей эффективной удельной поверхностью, так и с более продуктивной сорбцией. Если иметь в виду, что диаметр молекулы  $C_{60}$  равен 0.71 нм [11], то оценка общей реальной удельной поверхности этих фуллеренов дает величину  $1.34 \cdot 10^3 m^2/g$ . Но поскольку в наших экспериментах фуллерены представляли собой не отдельные молекулы,

а микрокристаллы, реальная удельная поверхность была существенно меньше, и в разных образцах она колебалась в пределах 0.45–1.43 м<sup>2</sup>/г. Если предположить, что в наших экспериментах количество адсорбируемых фуллеренами органических веществ в расчете на единицу массы и это же количество для активного угля имеют один и тот же порядок величины, то механизмы адсорбции на фуллеренах следует признать намного более продуктивными.

Что касается механизмов сорбции фуллеренов, то здесь могут быть в основном три возможности. Первое — это абсорбция, которую можно представить себе как процесс интеркалирования, т. е. заполнения поглощаемым веществом межмолекулярных пространств в кристаллической решетке фуллеритов. Второе — это разрыв углерод-углеродных связей в молекуле фуллерена и хемосорбция. Третье — физическая адсорбция.

Процесс интеркалирования как графита [12], так и фуллеритов [13] требует температур в несколько сот °С. Что касается капсулирования инородных атомов или молекул внутрь клетки фуллерена, то формирование эндодралов, как известно, может происходить одновременно с образованием фуллеренов, и этот процесс требует температур ~ 1000 °С.

Энергия С–С или С=С связей достаточно велика, и она равна 344 и 615 кДж/моль [14]. Поэтому хемосорбция на фуллеренах требует больших затрат энергии. С другой стороны, взаимодействие с веществами с повышенной химической активностью может происходить относительно легко. Но и в этом случае требуются повышенные температуры. Например, в присутствии О<sub>2</sub> фуллерены начинают окисляться при 250 °С и при дальнейшем росте температуры полностью разрушаются с образованием СО и СО<sub>2</sub> [15]. Как химические адсорбенты уголь и сажа ведут себя аналогичным образом, и при десорбции в обоих случаях с поверхности уходит не О<sub>2</sub>, а СО и СО<sub>2</sub> [4,7].

Поскольку в наших экспериментах процессы адсорбции осуществлялись при комнатной температуре, то, скорее всего, имела место физическая адсорбция. В этом случае молекулы фуллеренов следует рассматривать как химически инертные частицы, сохраняющие свою индивидуальность во взаимодействиях с другими молекулами.

Физические адсорбционные силы притяжения, как хорошо известно, подразделяются на электростатические и дисперсионные. Первые связаны с наличием у молекул электрических диполей (полярные молекулы), квадрупольей или вообще мультиполей, вызываемых неравномерным распределением электронной плотности в молекулах, которые в целом электронейтральны. Дипольные взаимодействия могут быть как постоянные, так и наведенные. Последние возникают, когда в полярной молекуле наводится дипольный момент при ее взаимодействии с молекулой, обладающей постоянным дипольным моментом. Поэтому дипольные взаимодействия подразделяют на ориентационные и индукционные.

Чрезвычайно низкая растворимость фуллеренов в полярных растворителях указывает на несущественную роль диполь-дипольных взаимодействий, что естественно в силу симметрии молекул и отсутствия у них дипольного момента. Диполь-индуцированные взаимодействия также не должны играть заметной роли, что подтверждается, например, следующими обстоятельствами. При возрастании дипольных моментов молекул в ряду: фторбензол — дипольный момент равен 1.57D, где  $D = 3.34 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, хлорбензол — 1.69D, бромбензол — 1.70D и нитробензол — 4.22D [16], растворимость С<sub>60</sub> в этих веществах изменяется соответственно как 0.59, 7.00, 3.30 и 0.80 мг/мл [2], не коррелируя с величиной дипольного момента растворителя.

Некоторые ароматические молекулы (бензол, нафталин, антрацен) обладают значительным квадрупольным моментом [17]. Молекулы фуллеренов можно считать трехмерными аналогами ароматических молекул, чьи гексагональные фрагменты подобны молекуле бензола, так что фуллереновые фрагменты могут обладать квадрупольными электрическими моментами. Поэтому в теоретических расчетах межмолекулярных взаимодействий соответствующие выражения модифицируют, учитывая в них квадрупольные моменты фрагментов поверхности молекулы фуллерена, обусловленные также и неравноценностью связей между атомами углерода и локальной анизотропией в распределении заряда [18]. Полный квадрупольный момент молекул равен нулю [19]. При температурах выше температуры ориентационного фазового перехода при 249–260 К для С<sub>60</sub> или 280 К для С<sub>70</sub> [20] имеет место вращение молекул в решетке. Поэтому фиксированные квадрупольные взаимодействия в данных условиях отсутствуют.

Существует предположение, что довольно высокая растворимость фуллеренов в растворителях, имеющих в своей структуре шестичленные углеродные кольца, может быть обусловлена магнитным взаимодействием замкнутых кольцевых электронных токов в соответствующих фрагментах структуры фуллерена и ароматического растворителя [3].

Молекулы химически насыщенных веществ, как правило, лишены магнитного момента. Полностью лишено магнитного момента подавляющее большинство органических молекул с ковалентными связями, в которых отсутствуют неспаренные электроны. Ароматические соединения являются необычными веществами. Хотя их молекулярная формула соответствует высокой степени ненасыщенности, они тем не менее не вступают в реакции присоединения, характерные для ненасыщенных соединений. Вместо реакций присоединения эти вещества вступают, как правило, в реакции электрофильного замещения [21]. В ароматической системе π-электроны не располагаются у одного атома, а находятся на молекулярных орбиталях, охватывающих всю молекулу, т. е. делокализованы, и ароматические соединения, включая фуллерены, диамагнитны, если не принимать во внимание эффекты 2-го порядка, связанные с магнитными

моментами атомных ядер. Поэтому для реализации магнитодипольного механизма взаимодействий нет оснований.

Таким образом, при достаточно высоких температурах для фуллеренов следует отдать предпочтение адсорбционному механизму с превалированием дисперсионных сил взаимодействия. Дисперсионные силы являются универсальными и не связаны с наличием стационарных электрических или магнитных моментов. Они действуют между атомами и молекулами любой природы, независимо от их строения, и возникают вследствие синхронизации мгновенных диполей, возникающих у взаимодействующих частиц.

При исследованиях физических взаимодействий пары сферически симметричных атомов или молекул, находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга, довольно часто используется потенциал Леннарда-Джонса, имеющий следующий вид:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где 2-й член соответствует силам притяжения частиц, 1-й — отталкивания,  $\varepsilon$  и  $\sigma$  — константы данного вещества. Потенциал Леннарда-Джонса для атомов углерода довольно успешно применяется при исследовании физических взаимодействий молекул фуллеренов методами молекулярной динамики для вычисления различных характеристик фуллеритов [17,22,23]. Вычислим энергию адсорбционного взаимодействия  $U$  молекулы  $C_{60}$  с отдельным ароматическим кольцом  $C_6$ , которое в отсутствие химических взаимодействий эквивалентно молекуле бензола. Для этого необходимо вычислить сумму ван-дер-ваальсовых потенциалов взаимодействия всех атомов углерода одной молекулы со всеми атомами углерода другой. При достаточно высокой температуре молекулы фуллеренов почти свободно вращаются, поэтому их можно аппроксимировать сферой с равномерно распределенной плотностью атомов углерода и суммирование заменить интегрированием [23]. Пусть молекула  $C_{60}$  находится в начале координат, а гексагон расположен на расстоянии  $a$  от центра молекулы фуллерена в плоскости, перпендикулярной радиусу, соединяющему центры молекул. Выражение для  $U(a)$  можно записать в следующем виде:

$$U(a) = d_1 d_2 \int_{1,2} u(r) d\Sigma_1 d\Sigma_2. \quad (2)$$

Здесь  $r$  — расстояние между центром  $C_6H_6$  и произвольной точкой поверхности  $C_{60}$ ,  $d_1 = 60/4\pi R^2$  и  $d_2 = 6/1.5\sqrt{3}\rho^2$  — соответствующие поверхностные плотности атомов углерода. Интегрирование производится по поверхности молекулы  $C_{60}$  ( $\Sigma_1$  — сфера с радиусом  $R$ ) и по плоскости молекулы  $C_6H_6$  ( $\Sigma_2$  — гексагон с длиной стороны  $\rho$ ). В итоге для выраже-

ния (2), где  $u(r) = r^{-n}$ , получается

$$d_1 d_2 \int_{1,2} r^{-n} d\Sigma_1 d\Sigma_2 = -\frac{3\sqrt{3}\pi R \rho^2}{2a^2} \times \left[ \frac{r_0(r_0 + 2R)^{2-n} - r_0^{2-n}(r_0 + 2R)}{n-1} + \frac{(r_0 + 2R)^{3-n} - r_0^{3-n}}{n-3} \right], \quad (3)$$

где  $r_0 = a - R$  есть расстояние между атомами углерода взаимодействующих молекул. Применяя это для потенциала (1), используя для атомов углерода величины констант  $\varepsilon = 28.0$  К и  $\sigma = 0.34$  нм, полученные из сжимаемости графита [24], и полагая  $r_0 = 0.335$  нм, получаем  $U = -1245.5$  К =  $-0.107$  эВ. Если учесть рекомендацию авторов [22] и увеличить  $\varepsilon$  на 15% для лучшего соответствия результатов расчетов и экспериментальных данных, то  $U = -1432.3$  К =  $-0.123$  эВ.

Фуллериты в силу строения молекул и организации связей в кристаллической решетке являются единственной растворимой формой твердого углерода. Так как фуллерены в растворах проявляют тенденцию к образованию агрегатов (кластеров), состоящих из нескольких молекул, то значения энергий взаимодействия молекул фуллеренов друг с другом и с молекулами растворителя (а также молекулами адсорбтива) не должны сильно отличаться.

В работе [22] энергия связи двух  $C_{60}$  оценена как 2200–2900 К (0.19–0.25 эВ). Теплота растворения фуллеренов, вычисленная для бензола, толуола,  $CS_2$ , примерно равна 10 кДж/моль (0.104 эВ) [3]. Эта величина может, на наш взгляд, служить также индикатором энергии связи фуллеренов с сажевой матрицей. Энергия когезии  $C_{60}$  в кристаллической решетке, вычисленная в расчете на одну молекулу и с учетом 12 ближайших соседних молекул  $C_{60}$ , равна 1.6 эВ [25]. Экспериментально измеренная энергия сублимации  $C_{60}$  при температуре 400°С равна 40 ккал/моль (1.74 эВ) [15]. Поэтому можно считать, что оценка по формуле (3) находится в хорошем соответствии с известными для фуллеренов данными.

С другой стороны, для активных углей характерная энергия адсорбции по отношению к стандартному пару (бензолу) имеет практически те же значения, равные 10–15 кДж/моль [26] (0.104–0.156 эВ). Однако здесь следует учесть то обстоятельство, что в любых пористых адсорбентах адсорбция происходит в основном в порах с размерами до 2 нм. При этом поры можно считать трехмерными, поскольку с молекулой адсорбтива взаимодействуют практически все атомы, составляющие пору, вследствие сравнимости размеров последней с размерами адсорбируемой молекулы [27]. Иными словами, в пересчете на площадь взаимодействия адсорбционный потенциал активного угля может быть меньше потенциала фуллерена.

Если все же предположить, что энергии адсорбции активных углей и фуллеренов имеют один и тот же порядок величины, то для объяснения более продуктивного действия фуллеренов следует учесть иные факторы.

Молекулы органических соединений, особенно с большой массой, как правило, далеки от сферически симметричной формы, что приводит к анизотропии физических свойств. Например, в ароматической молекуле диамагнитная восприимчивость в плоскости колец в несколько раз меньше, чем в перпендикулярном направлении. В предельном случае графита, являющегося гигантской двумерной молекулой, эта разница достигает уже почти 2 порядков величины [28]. Анизотропия может приводить к зависимости адсорбционного потенциала и глубины потенциальной ямы от взаимной ориентации молекул адсорбента и адсорбтива.

Молекулы фуллеренов взаимодействуют со своим окружением независимо от ориентации, в отличие от молекул протяженной или плоской формы. Такие „молекулы“ в виде углеродных сеток существуют в саже и активном угле и являются наружным слоем кристаллитов, непосредственно контактирующих с молекулами адсорбтивов или растворителей. Иными словами, если молекулы адсорбента и адсорбтива наиболее эффективно взаимодействуют только при определенной взаимной ориентации, то в случае сферической молекулы фуллере́на молекула адсорбтива найдет любую ориентацию ее поверхности по отношению к себе, включая нужную, подойдя достаточно близко к молекуле данного адсорбента. При комнатной температуре энергия взаимодействия молекул фуллеренов как друг с другом в кристалле, так и с молекулами адсорбтивов не должна быть чувствительной к взаимной ориентации молекул фуллеренов.

Отметим еще одно обстоятельство. В фуллереновых углеродных кольцах дефекты отсутствуют, а кольца угля и сажи характеризуются сильной дефектностью. Это может влиять на эффективность возникновения мгновенных электрических моментов и величину адсорбционного силового поля на границе фаз.

## 5. Заключение

По своим адсорбирующим способностям сажа оказывается на уровне активного угля. Такой результат не удивителен, поскольку и та и другой имеют, по-видимому, одинаковый механизм адсорбции и сравнимую удельную поверхность.

Фуллерены в сажевом материале как адсорбент не проявляются, так как они находятся в состоянии, связанном с матрицей сажи. В виде отдельной фракции они в обычных условиях являются физическими адсорбентами. Если соотнести количество адсорбированного вещества во всех проделанных нами экспериментах и величины эффективных поверхностей использованных адсорбентов, то можно сделать вывод, что механизм ад-

сорбции органических веществ на фуллеренах намного более продуктивен, чем на активных углях и саже.

Все исследованные адсорбенты выстроены из одинаковых структурных единиц — углеродных колец, хотя и уложенных различным образом. Поэтому три обстоятельства могут быть причиной более высокой эффективности фуллеренов как адсорбентов. Во-первых, в пересчете на площадь взаимодействия адсорбционный потенциал активных углей может быть меньше потенциала фуллеренов. Во-вторых, проблемы ориентации молекул адсорбтивов по отношению к молекулам фуллеренов не существует. В-третьих, в молекулах фуллеренов дефекты структуры отсутствуют. Все эти факторы могут, вероятно, влиять также на уровень полимолекулярности адсорбции.

Адсорбционные свойства фуллеренов коррелируют с особенностями их растворимости по причине действия одних и тех же межмолекулярных сил при взаимодействии с одинаковыми молекулами адсорбтивов или растворителей. Соответствие адсорбционных свойств фуллеренов аналогичным свойствам активного угля и сажи, а также общность элементов структуры позволяют предположить, что адсорбционные механизмы исследованных углеродных сорбентов обладают общими чертами и в обычных условиях между молекулами фуллеренов и адсорбируемых веществ реализуются дисперсионные взаимодействия.

## Список литературы

- [1] C. Smart, B. Eldridge, W. Reuter, J.A. Zimmerman, W.R. Creasy, N. Rivera, R.S. Ruoff. *Chem. Phys. Lett.*, **188**, 171 (1992).
- [2] R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhorta, D.C. Lorents. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3379 (1993).
- [3] В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь. *УФН*, **168**, 1195 (1998).
- [4] *Краткая химическая энциклопедия*, под ред. И.Л. Кнунянца (М., Сов. энциклопедия, 1961) т. 1.
- [5] В.Б. Фенелонов. *Пористый углерод* (Новосибирск, Изд-во ин-та катализа СО РАН, 1995).
- [6] V.I. Berezkin. *Phys. St. Sol. (b)*, **226**, 271 (2001).
- [7] X. Кинле, Э. Бадер. *Активные угли и их промышленное применение* (Л., Химия, 1984). [Пер. с нем.: Н. von Kienle, E. Bäder. *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung* (Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1980)].
- [8] *Производство и свойства углеродных саж*, под ред. В.Ф. Суровикина (Омск, Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1972).
- [9] Ф.Е. Кенеман, О.П. Потапов, П.В. Рябинин, Э.А. Соколов. В кн.: *Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности*, отв. ред. Т.Г. Плаченев (М., Наука, 1983) с. 84.
- [10] А.Д. Смирнов. *Сорбционная очистка воды* (Л., Химия, 1982).
- [11] Q.-M. Zhang, J.-Y. Yi, J. Bernholc. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2633 (1991).
- [12] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Adv. Phys.*, **30**, 139 (1981).
- [13] O. Gunnarson. *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 575 (1997).



- [14] Л. Полинг. *Общая химия* (М., Мир, 1964). [Пер. с англ.: L. Pauling. *General chemistry* (San Francisco, W.H. Freeman and Co., 1958)].
- [15] H.S. Chen, A.R. Kortan, R.C. Haddon, D.A. Fleming. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1016 (1992).
- [16] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник* (Л., Химия, 1977).
- [17] A. Cheng, M.L. Klein. *Phys. Rev. B*, **45**, 1889 (1992).
- [18] W.I.F. David, R.M. Ibers, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. *Nature*, **353**, 147 (1991).
- [19] E. Burgos, E. Halac, H. Bonadeo. *Phys. Rev. B*, **49**, 15 544 (1994).
- [20] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. *УФН*, **165**, 977 (1995).
- [21] Р. Моррисон, Р. Бойд. *Органическая химия* (М., Мир, 1974). [Пер. с англ.: R.T. Morrison, R.M. Boyd. *Organic chemistry* (Boston, Allyn and Bacon, Inc., 1970)].
- [22] A. Cheng, M.L. Klein. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6750 (1991).
- [23] L.A. Girifalco. *J. Phys. Chem.*, **96**, 858 (1992).
- [24] W.A. Steele. *The interaction of gases with solid surfaces* (N.Y., Pergamon, 1974).
- [25] S. Saito, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2637 (1991).
- [26] *Угли активные. Каталог*, составители: С.Л. Глушаков, В.В. Коноплева, Н.Г. Любченко (Черкассы, 1990).
- [27] A. Dąbrowski. *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, **93**, 135 (2001).
- [28] П. Уитли. *Определение молекулярной структуры* (М., Мир, 1970). [Пер. с англ.: P.J. Wheatley. *The determination of molecular structure* (Oxford at the Clarendon Press, 1968)].

Редактор Т.А. Полянская

## Fullerene microcrystals as adsorbents of organic compounds

V.I. Berezkin, I.V. Viktorovskii, A.Ya. Vul'\*,  
L.V. Golubev\*, V.N. Petrova, L.O. Khoroshko

Scientific Research Center for Ecological Safety,  
Russian Academy of Sciences,  
197110 St. Petersburg, Russia  
\* Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Results on study of adsorption properties of fullerenes are presented. The action of fullerenes as adsorbents is compared with those of soot and active carbon. The adsorption ability of soot is close to the level of active carbon. As a component of soot materials fullerenes do not manifest themselves and being a separate adsorbent they are much more effective than active carbon. Possible adsorption mechanisms of fullerenes are discussed. It is concluded that adsorption abilities of fullerenes are realized mainly through dispersion interactions. Some theoretical estimates are given.