

PACS numbers: 47.61.-k, 61.48.-c, 68.55.ap, 81.05.ub, 81.16.-c, 83.50.Xa, 83.60.-a

## Изучение особенностей процесса высаливания фуллерита из раствора $C_{60}$ в толуоле. I. Ламинарное смешивание реагентов

Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, Ю. М. Шульга\*, А. Ю. Коваль,  
А. В. Котко, М. А. Полищук

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03142 Киев, Украина*

*\*Институт проблем химической физики РАН,  
просп. Акад. Семенова, 1,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия*

Рассмотрены особенности процесса высаливания фуллереновых молекул  $C_{60}$  из раствора в толуоле. С помощью просвечивающей и сканирующей электронных микроскопий изучена морфология образующихся кристаллов фуллерита. Эксперименты показали, что при высаливании разбавленного раствора фуллеренов первоначально высаливаются избыточные молекулы растворителя, а после образования насыщенного раствора в осадок переходят молекулы фуллерена. Таким образом, в насыщенном растворе фуллеренов в толуоле свободные молекулы растворителя отсутствуют. Выполнение процесса высаливания из насыщенного раствора фуллеренов в толуоле за счёт диффузионных процессов взаимодействия между спиртом и толуолом приводит к образованию азеотропной смеси спирт–толуол и формированию в осадке кристаллитов, представляющих собой трёхмерные твёрдые тела, у которых поперечное сечение является правильным шестиугольником, а высота в 4–8 раз превышает толщину.

Розглянуто особливості процесу висолювання фуллеренових молекул  $C_{60}$  з насиченого розчину в толуолі. За допомогою просвітної і сканівної електронних мікроскопій вивчено морфологію кристалів фуллериту, що утворюються. Експерименти показали, що при висолюванні розведеного розчину фуллеренів спочатку висолюються надлишкові молекули розчинника, а після утворення насиченого розчину молекули фуллерену переходять в осад. Таким чином, у насиченому розчині фуллеренів у толуолі вільні молекули розчинника відсутні. Виконання процесу висолювання з насиченого розчину фуллеренів у толуолі за рахунок дифузійних процесів взаємочину між спиртом і толуолом призводить до утворення азеотропної суміші спирт–толуол і формування в осаді кристалітів, що представляють собою тривимірні тверді тіла, в яких поперечний переріз є правильним

шестикутником, а висота в 4–8 разів перевищує товщину.

The features of the salting-out process of fullerene  $C_{60}$  molecules from the saturated toluene solution are discussed. The morphology of formed crystals of fullerite is studied with the use of the transmission and scanning electron microscopies. Our experimental study reveals that, at the salting out of a dilute solution of fullerenes, the excess molecules of solvent are salting out initially, and after the formation of a saturated solution, the fullerene molecules move into the sediment. Thus, in the saturated solution of fullerenes in toluene, the free molecules of solvent are absent. The performance of the salting-out process from the saturated solution of the  $C_{60}$  fullerenes in toluene (due to the diffusion processes of interaction flow between ethanol and toluene) leads to the fabrication of an azeotropic alcohol–toluene mixture and to the formation of crystallites.

**Ключевые слова:** фуллерит, методы высаливания и выпаривания, разбавленный и насыщенный раствор фуллеренов, морфология кристаллов, толуол, ПЭМ, СЭМ.

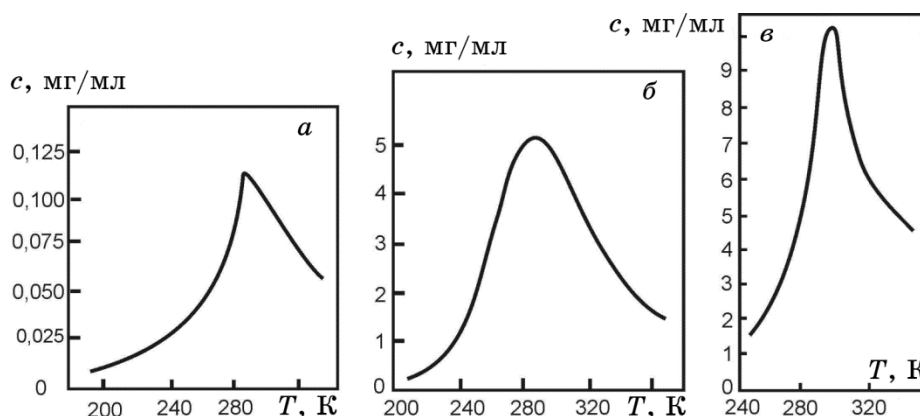
*(Получено 2 октября 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Синтез фуллеренов является пока ещё длительным и трудоёмким процессом. Заключительной и ключевой стадией синтеза является выделение их в виде фуллерита из фуллеренсодержащей сажи экстракцией различными, как правило, ароматическими растворителями с последующим разделением на разновидности. Чистота полученного вещества определяет не только химические свойства, но и биохимическое воздействие продукта на живые организмы. Поэтому вопросы, связанные с поиском наиболее эффективных растворителей фуллеренов, установления механизма взаимодействия их молекул с молекулами растворителя являются очень актуальными. Эта работа является итогом одного из длинной цепочки наших исследований в этой области.

### 1.1. Фуллереновая молекула в растворе

Заметка об аномальной растворимости молекулы фуллерена появилась в 1993 году в журнале 'Nature', разделе 'Letters to Nature' [1]. В ней сообщались экспериментальные результаты по растворимости молекул  $C_{60}$ . Аномальным считали тот факт, что растворимость  $C_{60}$  в приведённых органических растворителях имеет максимум при температуре 280 К. Выявленная зависимость не укладывалась в существующие представления о растворимости органических тел в органических растворителях. Закономерным считается увеличе-



**Рис. 1.** Экспериментальные графики температурной зависимости растворимости фуллерита C<sub>60</sub> в гексане (а), толуоле (б), ксилоле (в).

ние растворимости с увеличением температуры. Ни это сообщение, ни работы последующих двадцати лет [2–11 и др.] не дали ответ на поставленный вопрос.

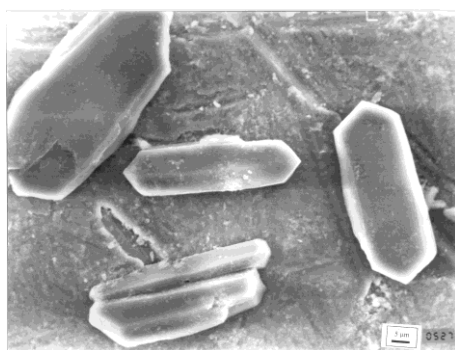
В работах [12–16] показано, что аномальное поведение фуллереновой молекулы в растворах при изменении температуры определяется превращениями, протекающими в каркасе фуллереновой молекулы. Было показано, что фуллереновая молекула максимальной растворимости достигает в состоянии β-модификации. Поскольку β-модификация метастабильна, то кривая растворимости имеет максимум в том месте, где её концентрация в растворе достигает 100% (рис. 1).

В растворе фуллерена изменение температуры приводит к трансформации фуллереновой молекулы [17–21].

При температуре 273 К существует β-модификация, а при  $T \leq 260$  К существует α-модификация и при  $T \geq 280$  К γ-модификация. Однако эти температуры соответствуют моментам, при которых существуют молекулы одного сорта. В промежутках между этими температурами существуют смеси двух типов фуллереновых молекул, соотношение концентраций которых изменяется в зависимости от температуры (рис. 1).

## 1.2. Традиционные способы получения фуллерита

Известно, что молекулы фуллеренов можно выделить из продуктов испарения графита по методу Кречмера [22] путём экстрагирования ароматическими растворителями или сублимацией в вакууме при  $T = 450\text{--}600^\circ\text{C}$  с последующей конденсацией на холодной подложке. В настоящее время оптимальным методом выделения фуллере-



**Рис. 2.** Монокристаллы фуллерита, полученные авторами этой работы методом выпаривания из растворов фуллерена  $C_{60}$  в толуоле.

на  $C_{60}$ , с точки зрения экономической выгоды и экологической безопасности, считается экстракция в аппарате Сокслета с использованием в качестве растворителя толуола. Полученный таким образом раствор смеси фуллеренов разделяют хроматографическим методом. Фуллерит получают в ходе испарения растворителя из хроматографически чистого раствора  $C_{60}$  (рис. 2).

Такой фуллерит часто фигурирует в качестве продаваемого реактива под названием фуллерен  $C_{60}$  (экстракт) и имеет вид коричневого порошка. Для увеличения чистоты (и, следовательно, цены) экстракт подвергают медленной сублимационной перегонке в вакууме. Полученный таким образом препарат имеет вид чёрного поликристаллического порошка и называется сублиматом  $C_{60}$ .

Покупной фуллерит, как правило, плохо растворяется. Это явление связывают с наличием на поверхности кристаллитов полимерной фазы, которая образуется непосредственно в процессе получения или длительного хранения препарата. Возможно, что плохой растворимости способствуют также продукты окисления полимерных фрагментов.

### 1.3. Метод «высаливания»

Недавно был предложен новый способ получения поликристаллического фуллерита [23]. Он основан на осаждении фуллерита из раствора  $C_{60}$  в более мягких условиях, т.е. без нагрева и испарения растворителя и без вакуумно-сублимационной очистки. Метод заключается в осаждении фуллерена из раствора в ароматическом растворителе. Насыщение достигается путём введения в раствор спирта, который не растворяет фуллерен, но смешивается с растворителем.

Часто можно слышать утверждение, что термин «высаливание» в

нашем случае употреблять нельзя, поскольку в процессе соли не образуются. Вместе с тем, в русскоязычной химической литературе под «высаливанием» однозначно понимается «выделение вещества из раствора путём введения в раствор другого, как правило, хорошо растворимого в данном растворителе вещества — высаливателя» [24]. Причём, «высаливаемое вещество и высаливатель могут быть как электролитами, так и не электролитами» [24].

В качестве растворителя желательнее использовать вещества с высокой растворимостью по отношению к фуллерену, поскольку для осаждения требуется многократный избыток высаливателя. Тем не менее, в качестве растворителя были испытаны вещества, которые существенно различаются по этому параметру: бензол (1,7), толуол (2,8), хлорбензол (7,0), сероуглерод (7,9) и 1,2-дихлорбензол (27,0). Цифрой в скобках обозначена растворимость фуллерена в мг/мл, взятая из работы [25]. В качестве осадителя использовали этанол (0,001), изорпропанол (0,002) и их смеси с водой. Развитие исследований этого метода отражено в работах [26–40].

#### 1.4. Морфология порошков фуллерита, полученных методом «высаливания»

Порошки, получаемые методом высаливания, могут заметно различаться по цвету — от коричневого до чёрного. В оптическом микроскопе коричневые образцы имеют вид пластинок с неровными краями, шероховатой, слоистой поверхностью и отсутствием зеркальных плоскостей, характерных для монокристаллов (рис. 3). На микрофотографиях черных образцов можно видеть сростки частиц, многие из которых имеют зеркальную поверхность (рис. 4). На рисунке 5 можно видеть микрофотографию одного из образцов, полу-

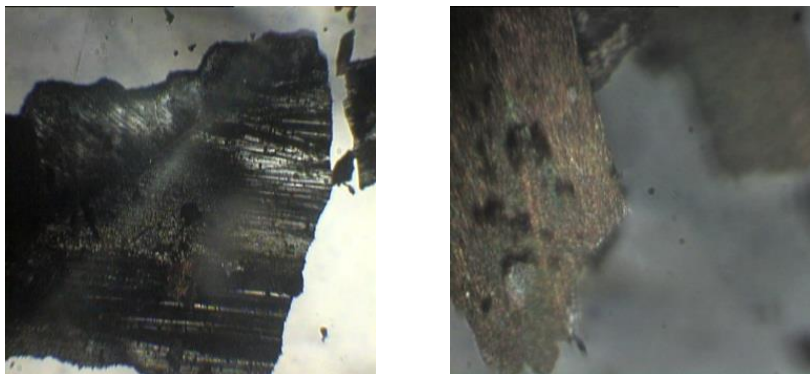
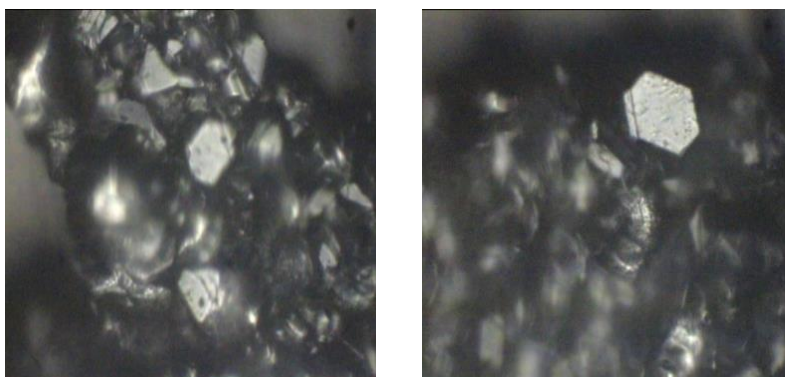
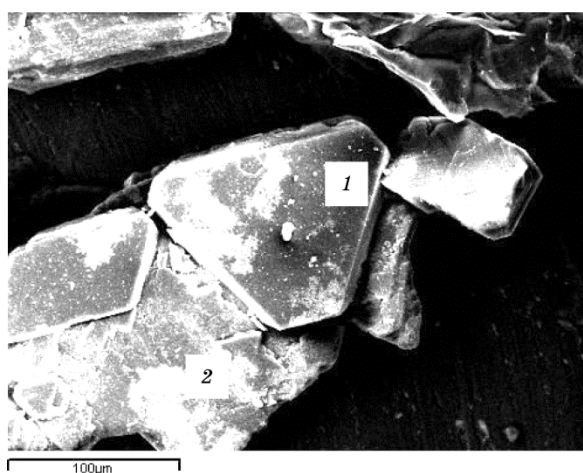


Рис. 3. Оптические микрофотографии коричневого образца, полученного высаливанием.



**Рис. 4.** Оптическая микрофотография чёрного образца, полученного высаливанием.



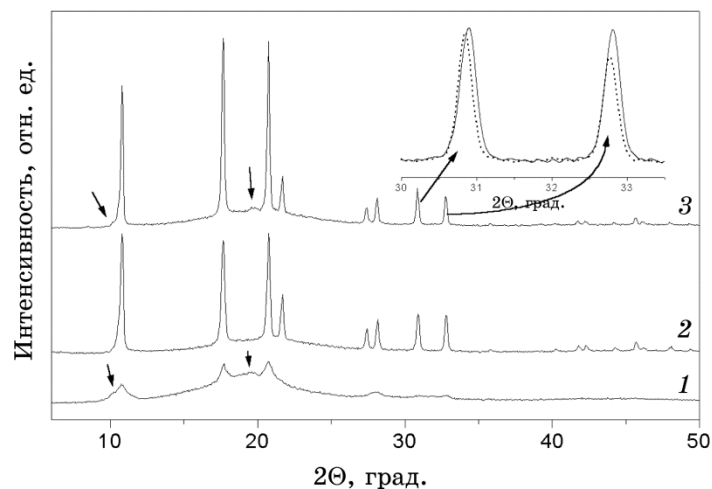
**Рис. 5.** Микрофотография чёрного образца, полученного осаждением в атмосфере аргона. Цифрами обозначены области рентгеноспектрального анализа.

ченную с помощью сканирующего электронного микроскопа. Видно, что в образце одновременно присутствуют как хорошо огранённые кристаллики размером до 100 мкм, так и неоформленные образования, состоящие из более мелких субмикронных кристаллитов и, возможно, аморфной связки. В зависимости от условий выполнения процесса (температура, скорость введения высаливателя, ультразвуковое облучение и т.п.) можно получать разные размеры хорошо огранённых кристаллитов. Количество мелкодисперсной массы также регулируется условиями осаждения.

Локальный рентгеноспектральный анализ показал, что крупные

**ТАБЛИЦА 1.** Рентгеновский энергодисперсионный анализ состава чёрного образца фуллерита, осаждённого в атмосфере аргона.

Анализируемая область (рис. 5)	C ат. %	Cl ат. %	Ar ат. %
1	99,86	0,10	0,04
2	99,64	0,36	0,00



**Рис. 6.** Порошковые дифрактограммы фуллеритов, полученных: 1 — при осаждении толуольного раствора изопропиловым спиртом; 2 — сублимацией в вакууме; 3 — при низкотемпературном осаждении свежего бензольного раствора этиловым спиртом. Короткими стрелками помечены пики, которые можно отнести к ГПУ фазе. На вставке показано наложение дифрактограмм 2 (сплошная линия) и 3 (пунктир).

кристаллы и сростки мелких кристалликов с аморфной связкой имеют разный состав (рис. 5 и табл. 1). В крупных кристаллах содержится больше допанта (в представленном примере аргона) и меньше растворителя (в представленном примере дихлорбензола).

### 1.5. Порошковые дифрактограммы фуллеритов, полученных методом «высаливания»

На рисунке 6 представлена типичная дифрактограмма фуллерита C<sub>60</sub>, образующегося при осаждении толуольного раствора изопропиловым спиртом (кривая 1). Видно, что на ней присутствуют основные пики, характерные для фуллерита C<sub>60</sub> с ГЦК-решёткой (кривая 2). Кривая 3 на рис. 6 является дифрактограммой фуллерита, полученного осаждением охлаждённого до 280 К свежего раствора C<sub>60</sub> в бензоле. Осаждение выполняли также охлаждённым до

этой температуры этиловым спиртом. Из рисунка видно, что по степени кристалличности последний образец значительно превосходит первый, и сравним с образцом, полученным путём вакуумной сублимации (кривая 2).

Короткими стрелками на рисунке отмечены пики, которые отсутствуют на дифрактограмме фуллерита с ГЦК-решёткой. Сопоставление с данными работы [41] показывает, что отмеченные пики обусловлены искажениями, связанными с чередованием основной трёхслойной кубической и примесной двухслойной гексагональной упаковок.

Параметр ГЦК-решётки ( $a_0$ ) для образца, дифрактограмма которого приведена на рис. 1 под номером 1, составляет  $a_0 = 14,26 \pm 0,02$  Å. Параметр решётки образца фуллерита, полученного методом высаливания при низкой температуре, равен  $a_0 = 14,18 \pm 0,01$  Å. Здесь мы видим прямое подтверждение того факта, что решётка фуллерита «дышит», поскольку измерения выполнялись в идентичных условиях на одном приборе.

Размер кристаллитов фуллерита (в направлении перпендикулярном плоскости 111) был рассчитан по уравнению Шеррера:  $D_{111} = k\lambda/\beta\cos\Theta_{111}$ , где  $k$  — константа, которая в случае кубической решётки близка к единице;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;  $\Theta_{111}$  — дифракционный угол, и  $\beta$  — полуширина дифракционного пика (в радианах). Значения  $D_{111}$ , рассчитанные для образцов 1–3 (спектры которых представлены на рис. 6 под теми же номерами), равны 7, 33 и 45 нм, соответственно. Естественно, что эти размеры намного меньше размеров частиц, наблюдаемых в оптическом микроскопе [23]. Причины этого заключаются в том, что из данных рентгеновской дифракции определяется размер кристаллитов, а не их агрегатов. Таким образом, целью настоящей работы было исследование особенности процесса высаливания фуллереновых молекул  $C_{60}$  из насыщенного раствора в толуоле и подтверждение того факта, что на процесс кристаллизации фуллерита в растворе при высаливании важное влияние оказывает как температура раствора, так и температура высаливателя.

## 2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Фуллерит  $C_{60}$  был получен авторами на дуговой плазмохимической установке Института проблем материаловедения НАН Украины, описанной в работе [42]. Процесс экстракции, выделения и разделения фуллеренов выполнялся в этих же лабораториях по методике, описанной в работе [43].

После экстракции растворимой составляющей из продукта и разделения её с помощью хроматографического метода растворы анализировались на основе UV-VIS-спектрометрии на спектрофотомет-



ре СФ-2000 на присутствие фуллеренов, эндофуллеренов и их производных. Спектры снимались при комнатной температуре (295 К). Концентрацию фуллеренов в растворе определяли с помощью спектрофотометра СФ-2000 по разработанной авторами оригинальной методике.

В качестве растворителя использовался толуол марки ОСЧ, а в качестве высаливателя был выбран этиловый спирт. Фуллерен в нем практически не растворим. Этанол малотоксичен, методика его очистки достаточно проста, что является преимуществом перед другими спиртами, и он смешивается в любых соотношениях с большинством органических растворителей.

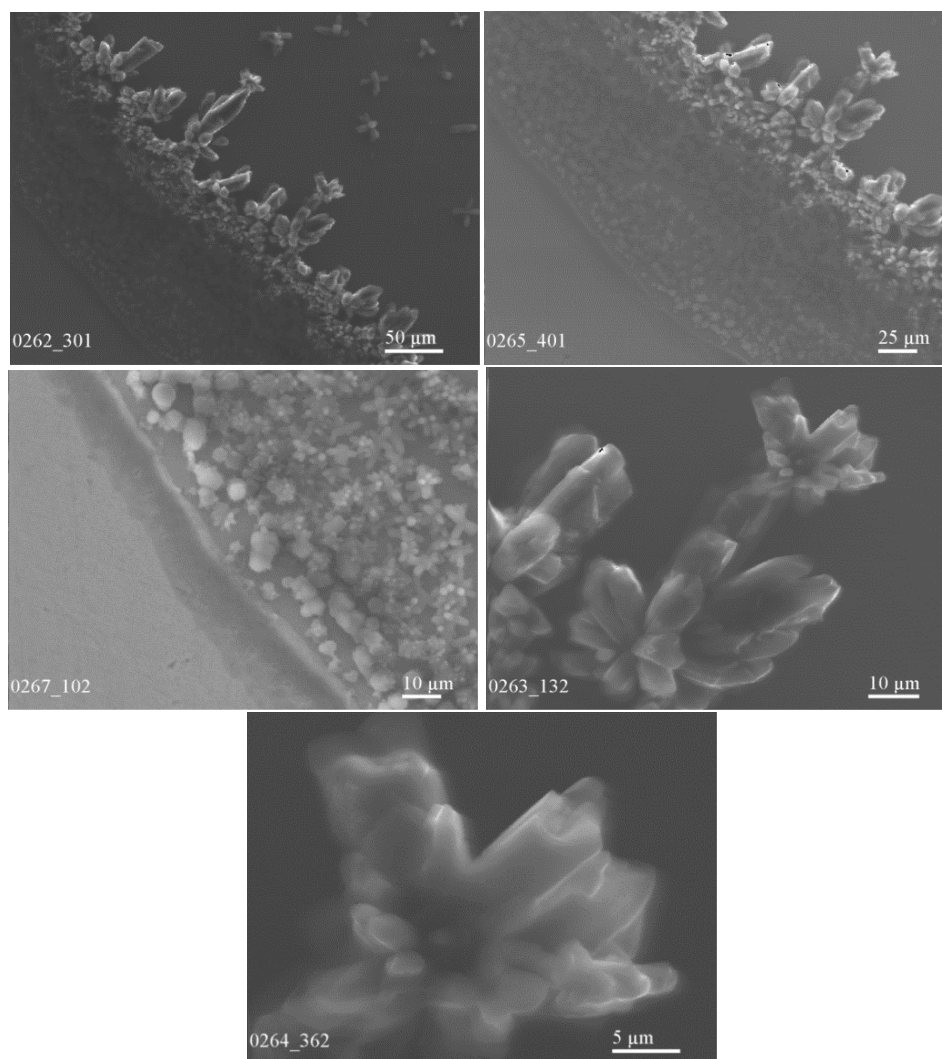
Насыщенные растворы фуллеренов в толуоле получали добавлением избыточного количества фуллерита в толуол. Фуллерит присутствовал на дне колбы в виде осадка. Исходный раствор хранился в холодильной камере при температуре 237 К и атмосферном давлении. Исследуемый раствор встряхивался несколько раз в день. Для получения заданной температуры раствора использовали термостат, соединённый с морозильной камерой. В качестве энергоносителя использовали антифриз для автомобилей. При измерении растворимости, во избежание кристаллизации фуллерита, пробу раствора заливали десятикратным количеством растворителя и только после этого выполняли измерения концентрации растворённых фуллеренов. Раствор выдерживали при заданной температуре несколько суток, пока концентрация фуллеренов в растворе не становилась стабильной.

После высаливания осадок и взвесь анализировали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Кристаллизация фуллерита

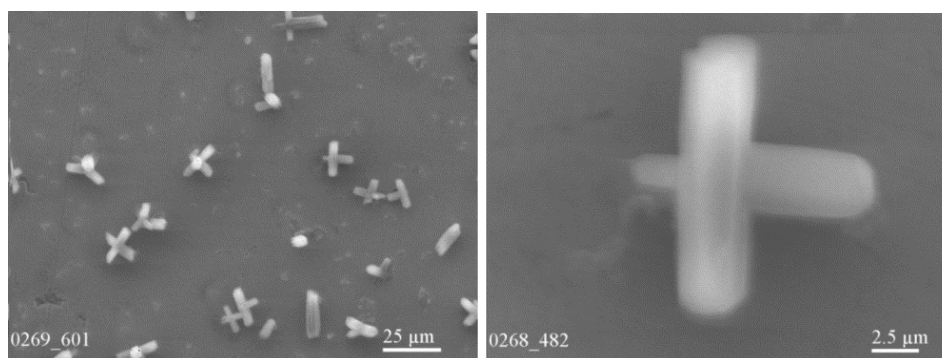
Перед началом экспериментов была выполнена пробная кристаллизация исходного насыщенного раствора фуллерена C<sub>60</sub> в толуоле с помощью метода выпаривания. Полученный продукт был проанализирован с помощью сканирующей (рис. 7, 8) и просвечивающей электронной микроскопии. Как можно видеть из рис. 7, на границе капли сформировались кристаллы различной морфологии: от сферических на краю до сростков монокристаллов, направленных в объём раствора. В объёме раствора (рис. 8) сформировались сростки монокристаллов фуллерита, представляющих собой трёхмерные твёрдые тела, у которых поперечное сечение является правильным шестиугольником, а высота в 4–8 раз превышает толщину. Таким образом, можно считать раствор пригодным для выполнения кристаллизации и изучения особенностей протекания этого процесса.



**Рис. 7.** Сrostки монокристаллов фуллерита (образец № 0), выращенные методом выпаривания на границе капли раствора  $C_{60}$  в толуоле (результаты сканирующей электронной микроскопии).

### 3.2. Механизм процесса высаливания

Высаливание обусловлено увеличением термодинамической активности высаливаемого вещества при добавлении высаливателя, независимо от того, сопровождается или не сопровождается высаливание образованием новой фазы. Высаливание электролитов неэлектролитами обусловлено уменьшением концентрации раствори-



**Рис. 8.** Сrostки монокристаллов фуллерита (образец № 0), выращенные методом выпаривания в объёме капли раствора C<sub>60</sub> в толуоле (результаты сканирующей электронной микроскопии).

теля, а также молекулярным связыванием растворителя взаимодействующим с ним добавляемым неэлектролитом.

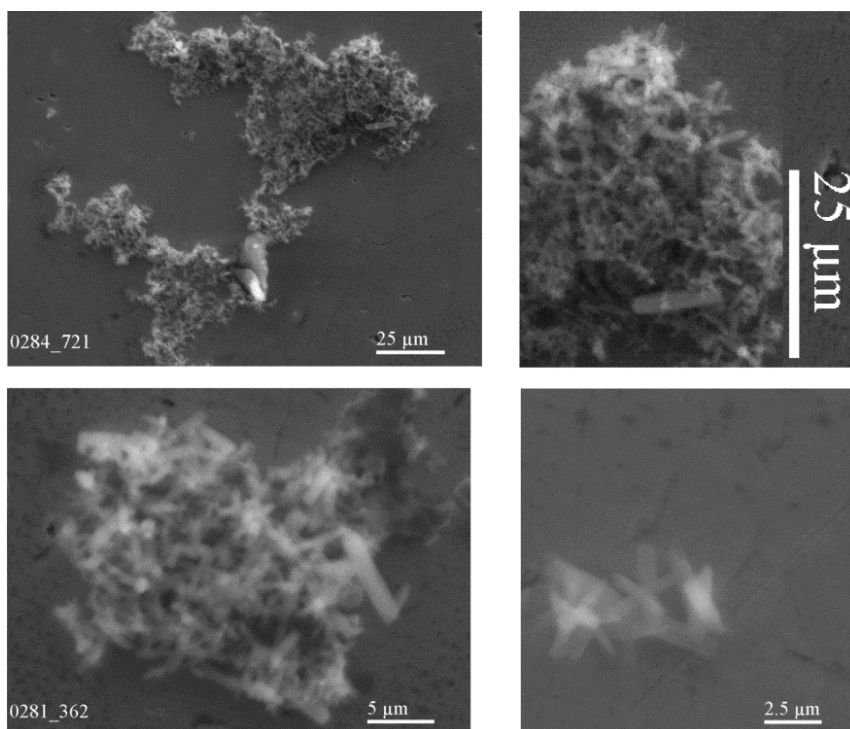
В этом случае следует напомнить, что азеотропными смесями называются жидкие смеси, характеризующиеся равенством составов равновесных жидкой и паровой фаз. При их перегонке образуется конденсат того же состава, что и исходный раствор. По этой причине азеотропные смеси называют также нераздельнокипящими.

### 3.3. Высаливание

Исходя из рисунка 1, б, следует отметить, что, как нами было ранее показано [12, 16, 20, 21, 44, 45], кривая растворимости фуллерита C<sub>60</sub> в толуоле указывает на то, что в растворах молекула фуллерена находится в трёх различных состояниях, определяемых температурой системы: в состоянии максимальной растворимости; в состоянии, когда температура системы отвечает состояниям молекулы до и после максимального растворения (см. подраздел 1.1).

Кроме того, поскольку предварительные эксперименты по высаливанию фуллеренов показали, что при низких температурах фуллерит формируется с высокой степенью кристалличности, сравнимой с сублиматом, то казалось целесообразным выполнить исследования влияния температуры системы на процесс кристаллизации фуллерита.

Для выяснения влияния состояния молекулы фуллерена на процесс кристаллизации и морфологию продукта казалось целесообразным выполнить исследования особенностей процесса высаливания для всех трёх состояний молекул фуллерена (см. подраздел 1.1). Для этого в качестве исходных температур исследуемого рас-



**Рис. 9.** Сrostки монокристаллов фуллерита, образующие кластеры величиной 40–150 мкм (образец № 8), сформированные при высаливании фуллерита из раствора  $C_{60}$  в толуоле при  $T_{\text{раствора}} = 273 \text{ K}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 243 \text{ K}$  (результаты сканирующей электронной микроскопии на чёрном поле). Приведены снимки кристаллов различной степени увеличения.

твора следует использовать температуры:  $0^\circ\text{C}$  (273 K) — температура заморзания воды (критическая точка существования живой природы);  $-30^\circ\text{C}$  (243 K) — температура на 17 градусов ниже температуры ориентационного фазового перехода и  $+50^\circ\text{C}$  (323 K). Температура высаливателя в ходе эксперимента должна также меняться от 243 K до 323 K.

Эксперименты показали, что выполнение процесса высаливания за счёт диффузионных процессов (то есть медленное ламинарное введение спирта на поверхность раствора фуллеренов в толуоле и длительное ожидание (24–76 часов) протекания взаимодействия между спиртом и толуолом) приводит к образованию азеотропной смеси спирт–толуол и формированию в осадке кристаллитов. Последние представляют собой трёхмерные твёрдые тела, у которых поперечное сечение является правильным шестиугольником, а высота в 4–8 раз превышает толщину.

В отличие от этого турбулентное введение высаливателя в рас-

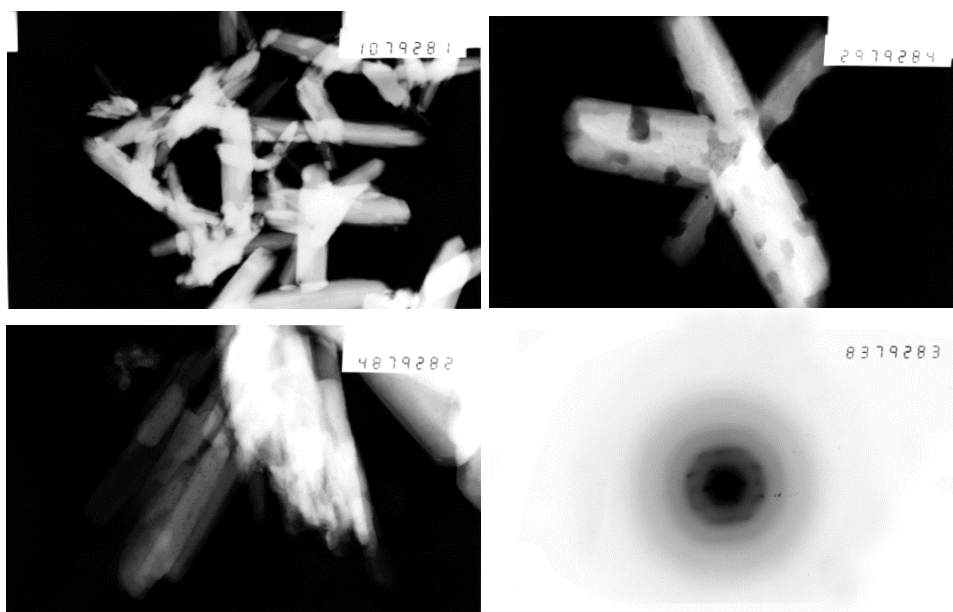
твор приводит к очень быстрому взаимодействию спирта с толуолом и выделению фуллерита в виде взвеси (секунды) или осадка (от секунд до нескольких месяцев).

Эксперименты по выяснению большей наглядности результатов исследований при использовании количественных пропорций раствора и высаливателя были выполнены для двух условий: 1:1; 1:10.

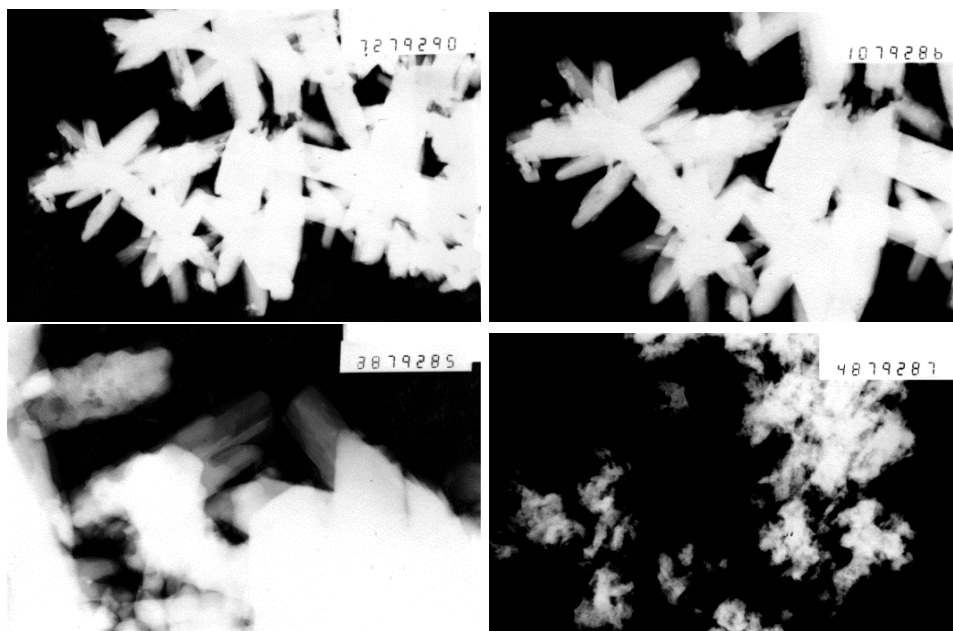
При выполнении высаливания фуллерита из раствора  $C_{60}$  в толуоле при соотношении раствор — высаливатель 1:1 температура раствора поддерживалась на уровне 273 К, а высаливатель использовали двух температур  $T_{\text{высаливателя}} = 243$  К и 273 К.

В случае, когда температура высаливателя соответствует 243 К, то есть на 30 градусов ниже, чем температура раствора при соотношении раствора и высаливателя 1:1 (образец № 8), процесс седиментации протекает интенсивно (в течение 1–5 минут). Исследования осадка с помощью сканирующей (рис. 9) и просвечивающей (рис. 10) электронной микроскопии показали, что в осадке присутствуют сростки монокристаллов фуллерита, образующие кластеры величиной 40–150 мкм. Монокристаллы имеют величину  $220 \times 300 \times 1500$  нм (рис. 10).

При условии равенства температур раствора и высаливателя (273 К) при соотношении раствора и высаливателя 1:1 (образец № 36),



**Рис. 10.** Монокристаллы фуллерита (образец № 8), сформированные при высаливании фуллерита из раствора  $C_{60}$  в толуоле при  $T_{\text{раствора}} = 273$  К и  $T_{\text{высаливателя}} = 243$  К. Результаты просвечивающей электронной микроскопии.



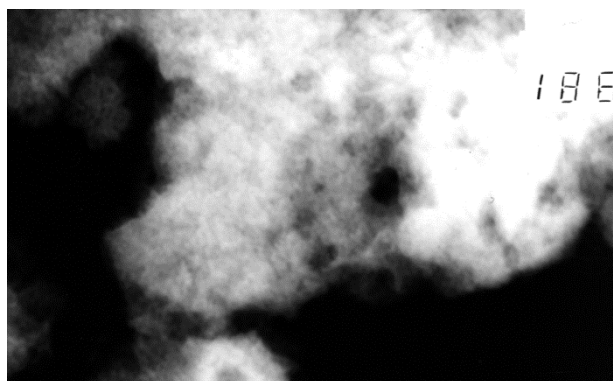
**Рис. 11.** Фуллерит, полученный методом высаливания из раствора  $C_{60}$  в толуоле при  $T_{\text{раствора}} = 273 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 273 \text{ К}$  (образец № 36). Результаты просвечивающей электронной микроскопии на чёрном поле: *a* и *б* — монокристаллы; *в* — сrostки монокристаллов; *г* — рентгеноаморфная составляющая.

процесс седиментации протекает быстро (в течение 10–15 минут). Оставшийся раствор имеет светло-розовый цвет, что свидетельствует о неполном высаливании фуллерена или о присутствии в жидкой фазе кластеров фуллерита, размеры которых соизмеримы с размерами комплекса азеотропа спирт—толуол. Изучение образовавшегося продукта с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 11) показало, что кроме рентгеноаморфных кластеров (рис. 12) неопределённой формы, в осадке присутствуют сrostки микрокристаллов размером 30–40 мкм, состоящие из монокристаллов правильной формы размерами  $400 \times 500 \times 2000 \text{ нм}$ .

Результаты исследований и условия выполнения процесса высаливания занесены в табл. 2.

Таким образом, при ламинарном смешивании реагентов понижение температуры высаливателя приводит к формированию более мелких кристаллов фуллерита.

Эксперименты показали, что выполнение процесса высаливания за счёт диффузионных процессов протекания взаимодействия между спиртом и толуолом приводит к образованию азеотропной смеси спирт—толуол и формированию в осадке кристаллитов. Кроме того,



**Рис. 12.** Фуллерит, полученный методом высаливания из раствора C<sub>60</sub> в толуоле при  $T_{\text{раствора}} = 273 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 273 \text{ К}$  (образец № 36). Результаты просвечивающей электронной микроскопии на чёрном поле — рентгеноаморфная составляющая (увеличение 250000 раз).

**ТАБЛИЦА 2.** Условия экспериментов, использовавшиеся при высаливании фуллеренов C<sub>60</sub> и параметры полученных монокристаллов при соотношении раствора и высаливателя 1:1.

№ п/п	Соотношение количества раствора и высаливателя	$T, \text{ К}$ раствора	$T, \text{ К}$ высаливателя	Размер монокристаллов, нм	№ экс-та
1	1:1	273	243	220×300×1500	8
2	1:1	273	273	400×500×2000	36

при использовании раствора и высаливателя в равных количествах температура высаливателя не оказывает существенного влияния на морфологию формирующегося фуллерита (эксперименты № 8 и 36). Но понижение температуры высаливателя приводит к формированию более мелких кристаллов фуллерита.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты показали, что при высаливании разбавленного раствора фуллеренов первоначально высаливаются избыточные молекулы растворителя, а после образования насыщенного раствора в осадок переходят молекулы фуллерена. Таким образом, в насыщенном растворе фуллеренов в толуоле свободные молекулы растворителя отсутствуют.

Выполнение процесса высаливания в насыщенном растворе фуллеренов в толуоле за счёт диффузионных процессов протекания

взаимодействия между спиртом и толуолом приводит к образованию азеотропной смеси спирт—толуол и формированию в осадке кристаллитов, представляющих собой трёхмерные твёрдые тела, у которых поперечное сечение является правильным шестиугольником, а высота в 4–8 раз превышает толщину.

Особенности процесса высаливания фуллерита в условиях турбулентного смешивания реагентов будут рассмотрены во второй части работы, публикуемой следом под названием «Изучение особенностей процесса высаливания фуллерита из насыщенного раствора  $C_{60}$  в толуоле. II. Турбулентное смешивание реагентов».

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Ruoff, R. Malhotra, D. L. Huestis, D. S. Tse, and D. C. Lorents, *Nature*, **362**: 140 (1993).
2. Q. Ying, J. Marecek, and B. Chu, *Chem. Phys. Lett.*, **219**, Nos. 3–4: 214 (1994).
3. K. Suzuki et al., *Molecular Nanostructures Proceedings of Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials* (Eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, and S. Roth) (Singapore: World Scientific: 1998), p. 431.
4. N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan, T. G. Srinivasan, P. R. Rao, and K. C. Mathews, *J. Org. Chem.*, **57**, No. 22: 6077 (1992).
5. R. J. Doome, A. Fonseca, and J. B. Nagu, *Colloids and Surfaces A: Physico-Chemical and Engineering Aspects*, **158**, Nos. 1–2: 137 (1999).
6. M. T. Beck, G. Mandi, and S. Keki, *The Electrochemical Society* (Eds. R. S. Ruoff, and K. M. Kadish) (Pennington, NJ: 1996), vol. 3, p. 32.
7. В. Н. Безмельницын, А. В. Елецкий, М. В. Окунь, *Успехи физ. наук*, **168**, № 11: 1195 (1998).
8. R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, and D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, **97**, No. 13: 3379 (1993).
9. W. A. Scrivens and J. M. Tour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **15**: 1207 (1993).
10. M. T. Beck and G. Mandi, *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, No. 2: 291 (1997).
11. T. M. Letcher, P. B. Crosby, U. Domanska, P. W. Fowler, and A. C. Legon, *South-African J. Chem.*, **46**, Nos. 1–2: 41 (1993).
12. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. D. Zolotareno, and T. N. Veziroglu, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (Eds. B. Baranowski, S. Zaginaichenko, D. Schur, V. Skorokhod, and A. Veziroglu) (Dordrecht, Netherlands: Springer: 2008), p. 85.
13. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, and Z. A. Matysina, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (Eds. B. Baranowski, S. Zaginaichenko, D. Schur, V. Skorokhod, and A. Veziroglu) (Dordrecht, Netherlands: Springer: 2008), p. 67.
14. Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, Е. А. Лысенко, Т. Н. Головченко, А. Ю. Власенко, *Тезисы докладов X Межд. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (22–28 сентября 2007 г., Судак, Крым, Украина)*, с. 719.
15. Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, З. А. Матысина, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **5**, вып. 2: 385 (2007).
16. Д. В. Щур, З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко, *Углеродные наноматери-*



- алы и фазовые превращения в них (Днепропетровск: Наука и образование: 2007).
17. С. Ю. Загинайченко, Н. С. Аникина, А. Д. Золотаренко, О. Я. Кривущенко, Д. В. Щур, *Тезисы докладов X Межд. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (22–28 сентября 2007 г., Судак, Крым, Украина)*, с. 668.
  18. Н. С. Аникина, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, А. Д. Золотаренко, О. Я. Кривущенко, *Тезисы докладов X Межд. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (22–28 сентября 2007 г., Судак, Крым, Украина)*, с. 678.
  19. Н. С. Аникина, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, А. Д. Золотаренко, О. Я. Кривущенко, *Тезисы докладов X Межд. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (22–28 сентября 2007 г., Судак, Крым, Украина)*, с. 682.
  20. З. А. Матысина, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, *Металлофизика и новейшие технологии*, **31**, № 7: 987 (2009).
  21. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *The Black Sea: Strategy for Addressing Its Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems* (Eds. A. Veziroglu and M. Tsitskishvili) (Dordrecht, Netherlands: Springer: 2013), p. 191.
  22. W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostirapoulos, and D. Huffman, *Nature*, **347**: 354 (1991).
  23. Д. В. Щур, А. Г. Дубовой, Н. С. Аникина, С. Ю. Загинайченко, В. Д. Добровольский, В. К. Пишук, Б. П. Тарасов, Ю. М. Шульга, К. А. Мелешевич, А. П. Помыткин, А. Д. Золотаренко, *Тезисы докладов VII Межд. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (16–22 сентября 2001 г., Алушта, Крым, Украина)*, с. 485.
  24. *Химическая энциклопедия* (Ред. Н. С. Зефирова) (Москва: Изд-во «Советская энциклопедия»: 1988), т. 1.
  25. R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, and D. S. Lorents, *J. Phys. Chem.*, **97**, No. 13: 3379 (1993).
  26. Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, В. Н. Фокин, *Журнал физ. химии*, **78**, № 9: 1505 (2004).
  27. Е. В. Скокан, Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, А. И. Кириллов, В. Л. Карнацевич, С. А. Баскаков, И. В. Архангельский, *Масс-спектрометрия*, **1**, № 1: 53 (2004).
  28. Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, А. М. Колесникова, Ю. В. Баскакова, Г. А. Волков, Н. В. Чапышева, В. Ф. Разумов, В. Г. Сурсаева, *Масс-спектрометрия*, **2**, № 3: 223 (2005).
  29. Ю. М. Шульга, С. А. Баскаков, В. М. Мартыненко, В. И. Петин, В. Ф. Разумов, Д. В. Щур, *Журнал физ. химии*, **80**, № 4: 758 (2006).
  30. С. А. Баскаков, *Тезисы докладов молодежной конф. «Молодая наука в классическом университете» (20–23 апреля 2004 г., Иваново, Россия)*, с. 3.
  31. Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, В. И. Петин, Д. В. Щур, *Тезисы докладов III Межд. конф. «Фазовые превращения при высоких давлениях» (ФВД 2004) (1–3 июня 2004 г., Черногородка, Россия)*, с. 41.
  32. Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, *Тезисы докладов III Межд. симпозиума «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» (ФФС 2004) (22–25 июня 2004 г., Минск)*, с. 160.

33. Ю. М. Шульга, С. А. Баскаков, В. М. Мартыненко, Д. В. Щур, *Тезисы докладов III Межд. симпозиума «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» (ФФС 2004) (22–25 июня 2004 г., Минск)*, с. 159.
34. С. А. Баскаков, Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, В. Н. Василец, *Тезисы докладов III Межд. конф. «УГЛЕРОД: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Carbon 2004) (13–15 октября 2004 г., Москва)* (Москва: МГУ им. М. В. Ломоносова: 2004), с. 59.
35. Ю. М. Шульга, С. А. Баскаков, В. М. Мартыненко, Д. В. Щур, А. Г. Дубовой, В. К. Пищук, *Тезисы докладов Межд. конф. «Наноразмерные системы» – НАНСИС 2004 (12–14 октября 2004 г., Киев)*, с. 126.
36. С. А. Баскаков, *Тезисы докладов молодежной конф. «Молодая наука в классическом университете» (12–22 апреля 2005 г., Иваново, Россия)*, с. 4.
37. Ю. М. Шульга, С. А. Баскаков, В. М. Мартыненко, В. И. Петин, В. Ф. Разумов, Д. В. Щур, *Тезисы докладов IX Межд. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (5–11 сентября 2005 г., Севастополь, Украина)*, с. 378.
38. Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, В. Г. Сурсаева, Д. В. Щур, *Тезисы докладов IX Межд. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (5–11 сентября 2005 г., Севастополь, Украина)*, с. 558.
39. Ю. М. Шульга, С. А. Баскаков, В. М. Мартыненко, Ю. Г. Морозов, В. Н. Василец, А. Ф. Шестаков, А. В. Куликов, Д. В. Щур, *Тезисы докладов IX Межд. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (5–11 сентября 2005 г., Севастополь, Украина)*, с. 374.
40. С. А. Баскаков, *Получение модифицированных фуллеритов  $C_{60}$  методом высаливания и исследование их свойств* (Дисс. ... канд. хим. наук) (Черноголовка, Россия: Институт проблем химической физики РАН: 2006).
41. E. V. Skokan, V. I. Privalov, I. V. Arkhangelskii, V. Ya. Davydov, and N. B. Tamm, *J. Phys. Chem.*, **103**, No. 12: 2050 (1999).
42. А. Д. Золотаренко, *Особенности электродугового синтеза углеродных наноструктур, их термостойкость и водородоемкость* (Дисс. ... канд. хим. наук) (Киев: ИПМ НАНУ: 2009).
43. О. Я. Кривущенко, *Физико-химические особенности взаимодействия фуллерита  $C_{60}$  с углеводородами* (Дисс. ... канд. хим. наук) (Киев: ИПМ НАНУ: 2013).
44. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, No. 13: 3330 (2008).
45. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, and N. F. Javadov, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (Eds. B. Baranowski, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, V. V. Skorokhod, and A. Veziroglu) (Dordrecht, Netherlands: Springer: 2008), p. 53.