

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 насыщенного раствора $C_{60}$ в толуоле. II. Турбулентное смешивание реагентов**

Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, А. В. Котко, Н. С. Аникина,  
Е. А. Каменецкая

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

В работе рассмотрены особенности процесса высаливания фуллереновых молекул  $C_{60}$  из насыщенного раствора в толуоле. С помощью просвечивающей и сканирующей электронных микроскопий изучена морфология образующихся кристаллов фуллерита. С помощью спектрофотометрического метода показано, что в результате изменения температуры системы на кривой растворимости для насыщенного раствора образуется концентрационный гистерезис. Нахождение системы в определённой точке определяет состояние фуллереновой молекулы в растворе. Это, в свою очередь, определяет как морфологию, так и степень кристалличности высаливаемого фуллерита. Дуализм молекулы фуллерена позволяет ей формировать в растворах, как истинные растворы, так и коллоидные.

У роботі 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. За допомогою методи спектрофотометрії показано, що внаслідок зміни температури системи на кривій розчинності для насиченого розчину утворюється концентраційний гістерезис. Знаходження системи в певній точці кривої розчинності визначає стан фуллеренової молекули в розчині. Це, в свою чергу, визначає як морфологію, так і ступінь кристалічності фуллериту, що висолюється. Дуалізм молекули фуллерену уможливило формувати нею в розчинах як справжні розчини, так і колоїдні.

The peculiarities of the salting-out process of fullerene  $C_{60}$  molecules from the saturated solution in toluene are considered. The morphology of formed fullerite crystals is studied with the use of the transmission and scanning electron microscopies. Our study reveals by application of spectrophotometric method that the concentration hysteresis is formed on the curve of solu-

bility for the saturated solution because of variations in temperature of the system. The system location in the certain point of solubility curve determines the state of fullerene molecule in the solution. This, in its turn, defines both the morphology and the crystallinity degree of salting fullerene. The dualism of fullerene molecule allows it to form both true solutions and colloidal solutions. Based on obtained experimental data, one can come to recognize that the knowledge of sequence of conducted measurements is of prime importance for the interpretation of effects of the concentration hysteresis.

**Ключевые слова:** фуллерит, высаливание молекул  $C_{60}$ , концентрационный гистерезис, морфология кристаллов, ПЭМ, СЭМ, спектродомерия.

*(Получено 8 октября 2013 г.; после доработки — 27 декабря 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением работы «Изучение особенностей процесса высаливания фуллерита  $C_{60}$  из раствора в толуоле. I. Ламинарное смешивание реагентов», в которой рассмотрены особенности процесса высаливания фуллереновых молекул  $C_{60}$  из насыщенного раствора в толуоле и с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии изучена морфология образующихся кристаллов фуллерита.

Как показали эксперименты первой части работы, при высаливании разбавленного раствора фуллеренов первоначально связываются избыточные молекулы растворителя, а после образования насыщенного раствора в осадок переходят молекулы фуллерена. Таким образом, показано, что в насыщенном растворе фуллеренов в толуоле молекулы растворителя, энергетически не связанные с молекулами растворителя, отсутствуют. Также показано, что 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. Последние представляют собой трёхмерные твёрдые тела, у которых поперечное сечение является правильным шестиугольником, а длина в 4–8 раз превышает поперечное сечение.

В настоящей части работы рассмотрены особенности процесса высаливания фуллереновых молекул  $C_{60}$  из насыщенного раствора в толуоле при изменении температуры раствора и высаливателя. С помощью просвечивающей электронной микроскопии изучена морфология образующихся кристаллов фуллерита.

## 2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Концентрацию фуллеренов в растворе определяли по калибровоч-

ным кривым с помощью спектрофотометра СФ-2000. Спектры снимались при комнатной температуре (295 К).

Было экспериментально установлено, что толуольные растворы фуллерена C<sub>60</sub> подчиняются закону Ламберта–Бера. Это означает, что калибровочный график должен представлять прямую в координатах оптическая плотность — концентрация фуллерена, выраженная в единицах мол/л. Однако на практике в разбавленных и концентрированных растворах наблюдаются по тем или иным причинам отклонения от линейной зависимости, и график имеет s-образную форму. Кроме того, точность измерения оптической плотности в разбавленных растворах зависит от точности приготовления раствора.

По этой причине для выбора аналитических параметров были измерены спектры поглощения фуллерена C<sub>60</sub> в толуольных растворах. Установлено, что фуллерен имеет очень сильное поглощение в ближней ультрафиолетовой области с максимумом при длине волны 335 нм. При этой длине волны молярный коэффициент поглощения (коэффициент экстинкции — КЭ) равен 54230; при максимуме при длине волны 407 нм КЭ равен 3300 нм, а при максимуме при длине волны 540 нм КЭ равен 940 (при этом максимум выражен не очень чётко). Из этого следует, что наиболее приемлемой, для построения калибровочного графика является полоса поглощения с максимумом при длине волны 407 нм. Для построения калибровочного графика был приготовлен ряд растворов с концентрациями от  $0,10 \cdot 10^{-4}$  мол·л<sup>-1</sup> до  $0,30 \cdot 10^{-4}$  мол·л<sup>-1</sup> с интервалом приблизительно  $0,050 \cdot 10^{-4}$  мол·л<sup>-1</sup>. Оптическая плотность приготовленных растворов лежала в интервале, рекомендованном для спектрофотометра СФ-2000 — от 0,4 до 1,1.

Насыщенные растворы фуллеренов в толуоле получали добавлением избыточного количества фуллерита в толуол. Фуллерит присутствовал на дне колбы в виде кристаллов. 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. Раствор выдерживали при заданной температуре несколько суток, пока концентрация фуллеренов в растворе не становилась стабильной. При измерении растворимости для стабилизации раствора и во избежание кристаллизации фуллерена пробу раствора заливали десятикратным количеством растворителя. И только после этого выполняли измерения концентрации растворённых фуллеренов.

При высаливании использовали соотношение раствора и высаливателя 1:10. В качестве растворителя использовался толуол марки ОСЧ, а в качестве высаливателя был выбран этиловый спирт. Фул-

лерен в нем практически не растворим. Этанол малотоксичен, методика его очистки достаточно проста, что является преимуществом перед другими спиртами, и он хорошо смешивается с большинством органических растворителей.

Под турбулентным смешиванием понимали смешивание 1 мл насыщенного раствора фуллерена  $C_{60}$ , находящегося в пробирке, в объём которого с большой скоростью под давлением 0,2 МПа через иглу внутренним диаметром 0,3 мм впрыскивался высаливатель объёмом 10 мл.

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

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Высаливание фуллеренов $C_{60}$ и влияние температуры раствора и высаливателя на параметры полученных кристаллов

Наличие зависимости растворимости от температуры фуллерита  $C_{60}$  [1–11] даёт возможность осуществлять процесс кристаллизации веществ различными путями. При высаливании [12–27] в насыщенном растворе понижение концентрации растворителя приводит к нарушению фазового равновесия, вследствие чего раствор переходит границу насыщения, и часть растворённого вещества переходит в твёрдую фазу, образуя кристаллы той или иной структуры.

В настоящем исследовании проанализирована морфология продуктов десяти образцов, полученных при высаливании фуллерита из насыщенного раствора  $C_{60}$  в толуоле. Все количество образцов разбито на три группы в зависимости от температуры раствора, привязанной к кривой растворимости. Выбранные температуры раствора ( $T_{\text{раст}}$ ), соответствовали  $\beta$ -,  $\gamma$ -областям и точке фазового перехода на кривой растворимости  $C_{60}$ : первая  $T_{\text{раст}} = 243 \text{ К}$ , вторая —  $T_{\text{раст}} = 273 \text{ К}$ , третья  $T_{\text{раст}} = 323 \text{ К}$  [28–37]. В каждой группе образцов температура раствора была постоянной величиной при условии изменения температуры высаливателя.

При турбулентном введении высаливателя в количествах, в десять раз превышающих объём раствора, температура системы менялась с большой скоростью. Что позволяло изучать влияние состояния раствора и температуры высаливателя на морфологию образующейся кристаллической фазы.

Условия экспериментов, использовавшиеся при высаливании фуллеренов  $C_{60}$ , занесены в табл. 1.

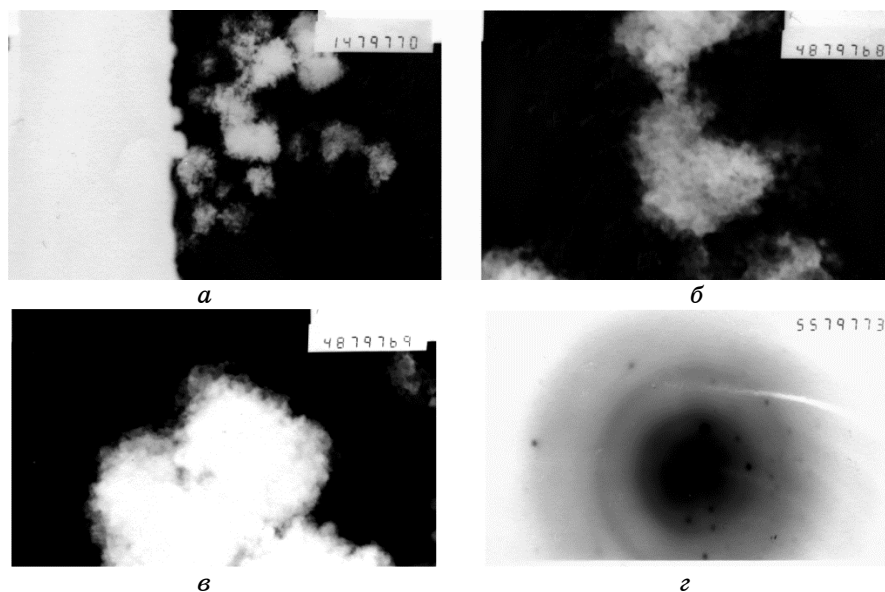
I. В первую группу внесены образцы № 53, 50, 52 и 51, имеющие начальную температуру раствора 243 К.

Образец № 53 —  $T_{\text{раствора}} = 243 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 243 \text{ К}$ .

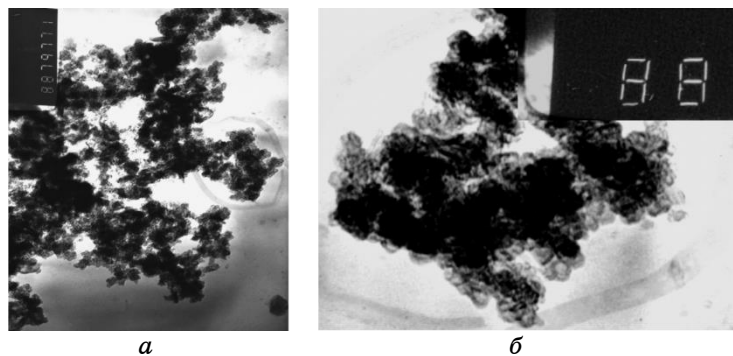
ТАБЛИЦА 1. Условия экспериментов, использованные при высаливании фуллеренов C<sub>60</sub>, морфология и параметры полученных монокристаллов.

№ п/п	Соотношение количества раствора и высаливателя	T <sub>раст.</sub> , К	T <sub>выс.</sub> , К	Минимальный размер кристаллов, нм	Морфология образовавшихся кристаллов	№ эксперимента
1	1:10	243	243	10×10; 15×20	Двухмерные плоские	53
2	1:10	243	243	15×20	Двухмерные плоские	50
3	1:10	243	273	20×20 20×20×20	Двухмерные плоские и трёхмерные	52
4	1:10	243	338	30×30 30×30×40	Двухмерные плоские и трёхмерные	51
5	1:10	253	273	20×30; 40×40×40	Двухмерные плоские и трёхмерные	34
6	1:10	273	243	10×30; 20×20×20 30×30×150	Двухмерные плоские, трёхмерные и игольчатые	56
7	1:10	273	273	25×25×80 и 15×15×150	Трёхмерные и игольчатые	57
8	1:10	273	348	20×15×25 и 500×40×40	Трёхмерные и игольчатые	59
9	1:5	323	243	10×10×100	игольчатые	60
10	1:10	323	323	10×10×200	игольчатые	62

Процесс высаливания фуллерена (образец № 53) при турбулентном смешивании прошёл интенсивно, и раствор окрасился в светло-



**Рис. 1.** Фуллерит, полученный методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 243 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 243 \text{ К}$  (образец № 53). Результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии на чёрном поле: *a*, *б* и *в* — кристаллиты в виде сростков монокристаллов; *г* — дифракционная картинка.



**Рис. 2.** Фуллерит, полученный методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 243 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 243 \text{ К}$  (образец № 53) результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии: *a* — общий вид кластера  $500 \times 600 \text{ нм}$  и *б* — фрагмент этого кластера, состоящий из двумерных кристаллов от 5 до 20 нм (увеличение 320000).

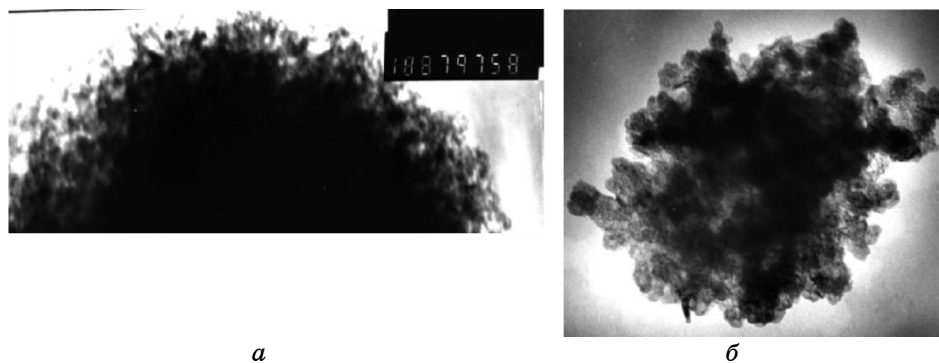
коричневый цвет. Процесс седиментации протекал медленно. На рисунке 1 приведены результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии на чёрном поле фуллерита, полученного методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 243 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 243 \text{ К}$  (образец № 53). Из снимков видно, что в растворе присутствуют кристаллиты диаметром  $500 \times 600 \text{ нм}$  и до микронной величины в виде сростков. Также можно видеть, что кристаллиты состоят из квазидвумерных плоских кристаллов диаметром от 15 до 20 нм.

**Образец № 50** —  $T_{\text{раствора}} = 243 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 243 \text{ К}$ .

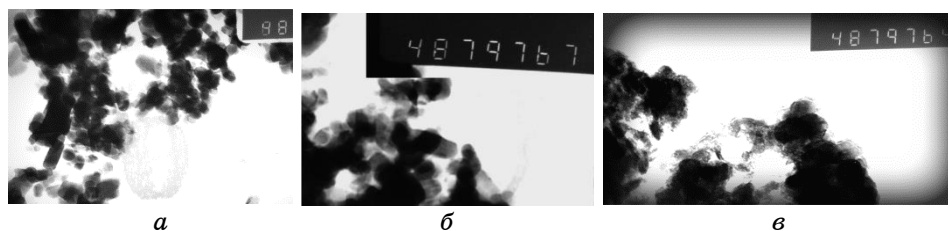
Процесс высаливания фуллерена (образец № 50) при тех же температурах турбулентное смешивание выполнили менее интенсивно, чем в образце 53, и раствор также окрасился в светло-коричневый цвет. Процесс седиментации протекал медленно. На рисунке 3, а, приведены результаты исследований морфологии с помощью просвечивающей электронной микроскопии фуллерита, полученного методом высаливания. Из снимков видно, что в растворе присутствуют кристаллиты диаметром  $500 \times 800 \text{ нм}$  и до микронной величины в виде сростков. Также можно определить, что кристаллиты состоят из плоских кристаллов диаметром от 15 до 20 нм.

**Образец № 52** —  $T_{\text{раствора}} = 243 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 273 \text{ К}$ .

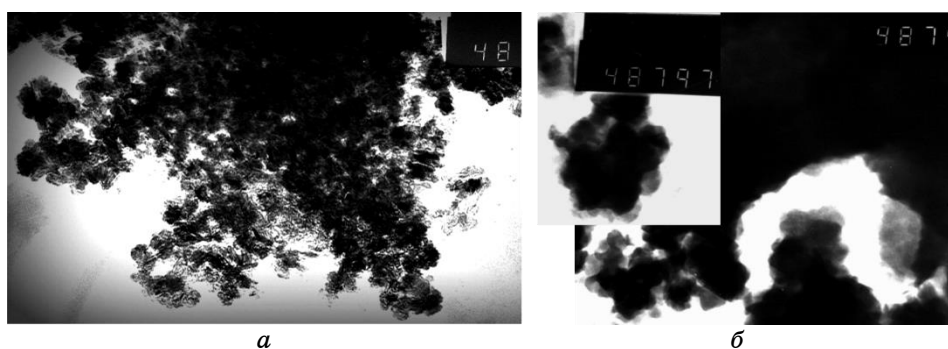
Процесс высаливания фуллерена (образец № 52) прошёл интенсивно, и раствор окрасился в тёмно-коричневый цвет. Процесс седиментации прошёл в течение 1,5 часа. На рисунке 4 приведены результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии фуллерита, полученного методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 243 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 273 \text{ К}$  (образец № 52). Из



**Рис. 3.** Фуллерит, полученный методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 243 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 243 \text{ К}$  (образец № 50). Результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии: а — вид большого кластера  $500 \times 800 \text{ нм}$  и б — малый кластер  $200 \times 350 \text{ нм}$ , состоящий из кристаллов от 10 до 30 нм.



**Рис. 4.** Фуллерит, полученный методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 243 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 273 \text{ К}$  (образец № 52). Результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии: *a* и *б* — вид большого кластера, состоящего из двумерных диаметром около 20 нм и трёхмерных нанокристаллов длиной около 100 нм и диаметром около 20 нм; *в* — присутствие фуллерита неопределённой и сферической формы.



**Рис. 5.** Фуллерит, полученный методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 243 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 338 \text{ К}$  (образец № 51). Результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Присутствуют как *a* — двумерные кристаллы размером 20–30 нм, так и *б* — крупные сростки кристаллов, состоящие из трёхмерных кристаллов диаметром 50 нм.

снимков видно, что в растворе присутствуют кристаллиты, состоящие из двумерных плоских диаметром около 20 нм и трёхмерных нанокристаллов длиной около 100 и диаметром около 20 нм. Кроме того, присутствует фуллерит неопределённой и сферической формы (рис. 4, *в*).

**Образец № 51** —  $T_{\text{раствора}} = 243 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 338 \text{ К}$ .

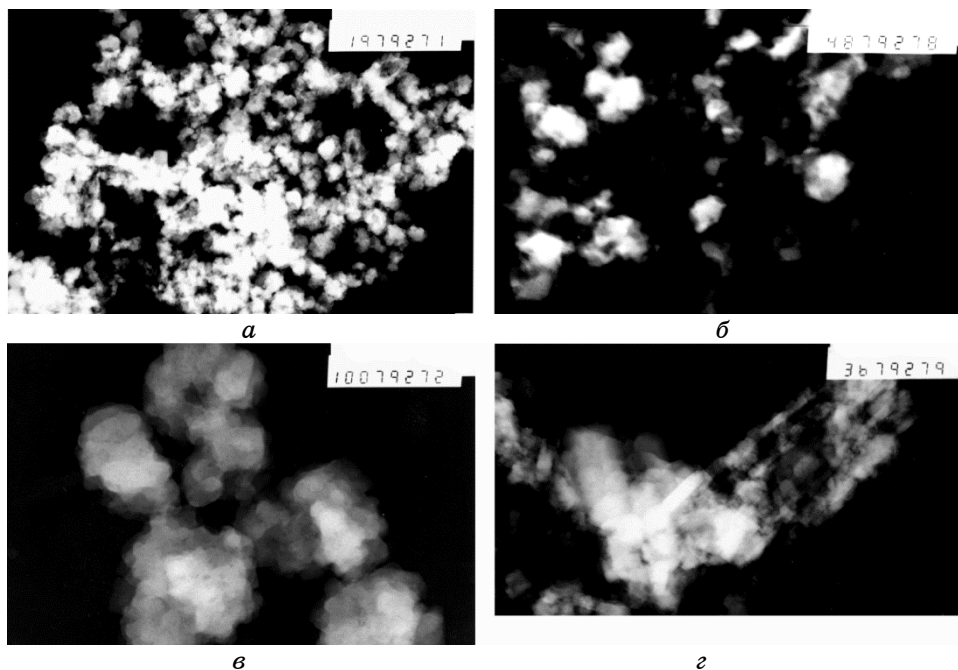
Процесс высаливания фуллерита, (образец № 51) при турбулентном смешивании, прошёл интенсивно, и раствор окрасился в тёмно-коричневый цвет. Процесс седиментации начался через 1,5 часа и протекал медленно. На рисунке 5 приведены результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии фуллерита, полученного методом высаливания при



$T_{\text{раствора}} = 243 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 338 \text{ К}$ . Из снимков видно, что в растворе присутствуют как двумерные плоские кристаллы размером 30–30 нм, так и крупные сростки кристаллов, состоящие из трёхмерных кристаллов величиной 50 нм (рис. 5, б).

Между первой и второй группами был выполнен эксперимент (образец № 34), полученный методом высаливания при промежуточной температуре раствора = 253 К.

Процесс высаливания фуллерена (образец № 34) при турбулентном смешивании прошёл интенсивно, и раствор окрасился в светлорыжий цвет. Процесс седиментации протекал очень медленно. После двухмесячной выдержки раствор по-прежнему имел рыжий цвет. На рисунке 6 приведены результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии фуллерита на чёрном поле, полученного методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 253 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 273 \text{ К}$  (образец № 34). Из снимков видно, что в растворе присутствуют в большинстве кристаллиты как



**Рис. 6.** Фуллерит, полученный методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 253 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 273 \text{ К}$  (образец № 34). Результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии на чёрном поле. Присутствуют как *a*, *б*, *в* — в большинстве кристаллиты (во взвешенном состоянии), образовавшиеся из пластинчатых кристаллов размером 20–30 нм, так и *г* — крупные сростки кристаллов (в осадке), состоящие из трёхмерных кристаллов величиной 300×3000 нм.

образовавшиеся из пластинчатых кристаллов размером 20–30 нм, так и крупные сростки кристаллов (в осадке), состоящие из трёхмерных кристаллов размером 40×40×40 нм, собранные в сростки величиной 300×3000 нм (рис. 6, *з*).

Результаты просвечивающей электронной микроскопии, полученные через два месяца после процесса высаливания, показали, что во взвешенном состоянии присутствуют в большинстве кристаллиты, образовавшиеся из пластинчатых кристаллов (рис. 7, *в*, *з*) размером 20–30 нм, собранные в кластеры (рис. 7, *а*, *б*) величиной от 500 нм до микронной величины.

II. Во вторую группу внесены образцы № 56, 57, 59 в которых температура раствора поддерживалась 273 К.

Образец № 56 —  $T_{\text{раствора}} = 273 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 243 \text{ К}$ .

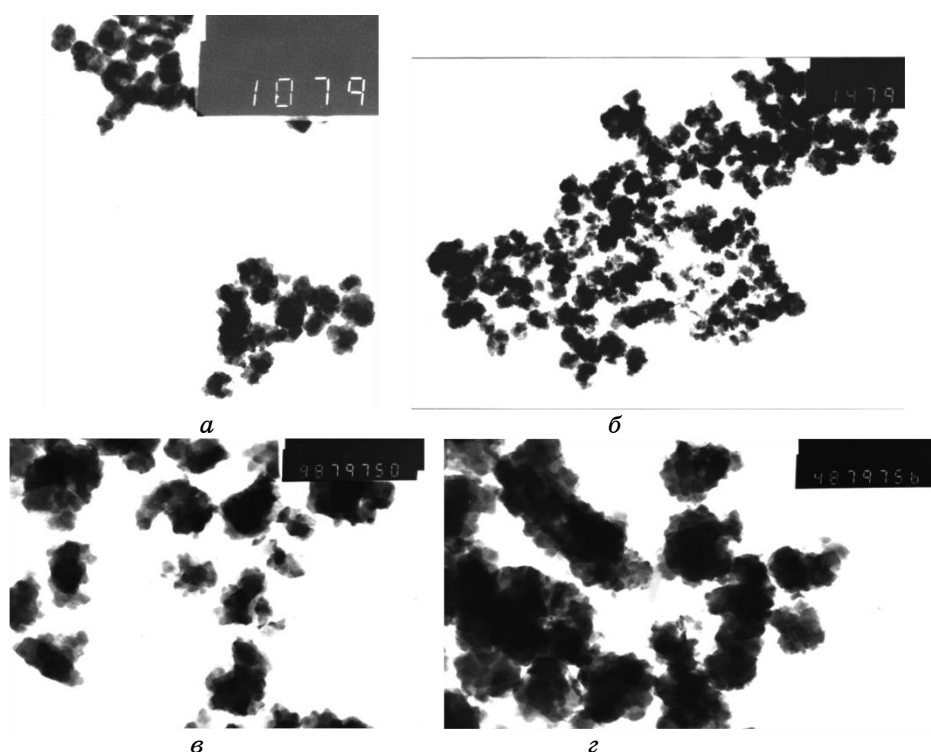
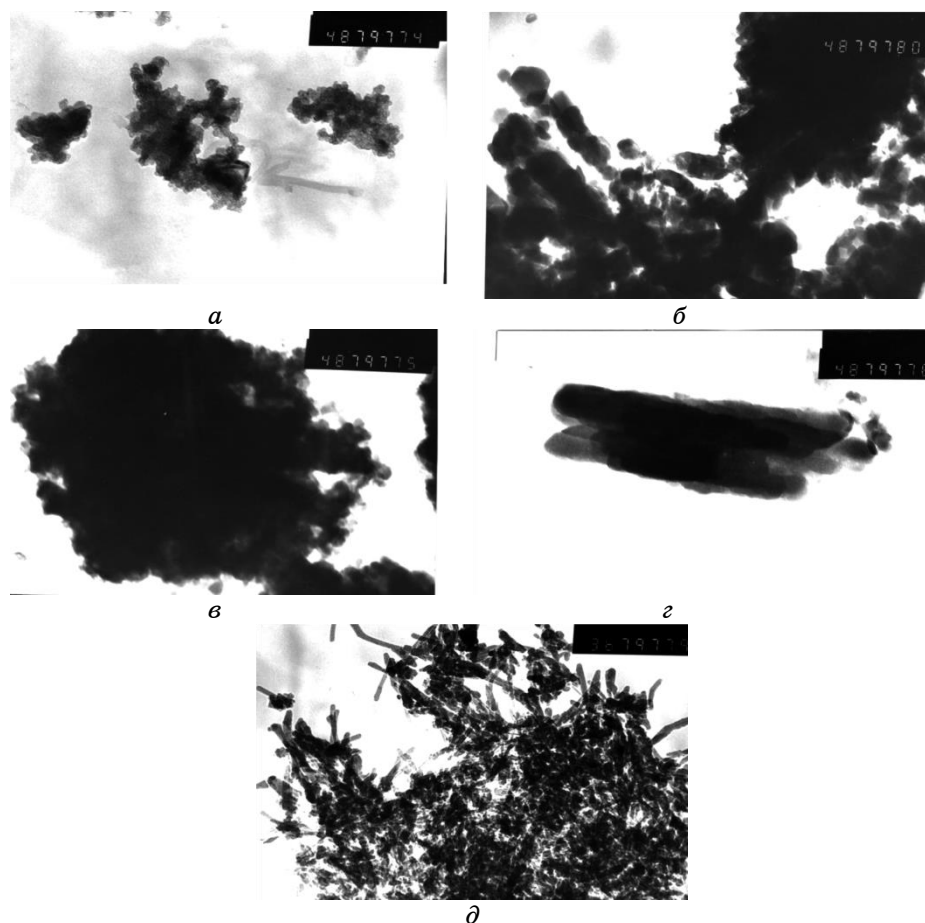


Рис. 7. Фуллерит, полученный методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 253 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 273 \text{ К}$  (образец № 34). Результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, полученные через два месяца после процесса высаливания. Во взвешенном состоянии присутствуют в большинстве кристаллиты, образовавшиеся из пластинчатых кристаллов (*в*, *г*) размером 20–30 нм, собранные в кластеры (*а*, *б*) величиной от 500 нм до микронной величины.

Процесс высаливания фуллерена (образец № 56) при турбулентном смешивании выполнили менее интенсивно, чем в других образцах, и раствор также окрасился в темно-коричневый цвет. Процесс седиментации начался сразу же, но протекал медленно.

На рисунке 8 приведены результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, фул-

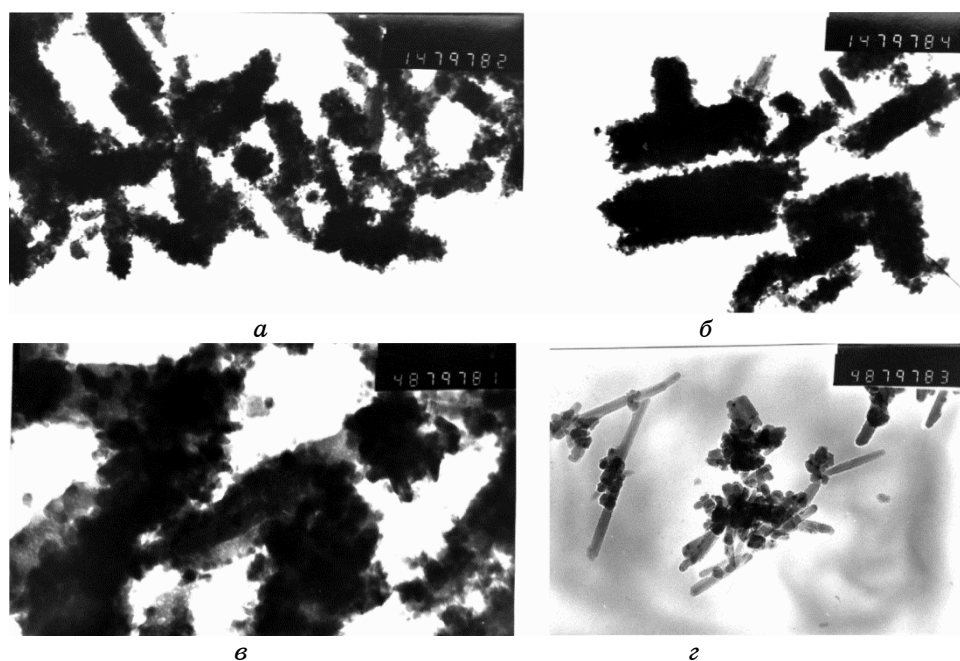


**Рис. 8.** Фуллерит, полученный методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 273 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 243 \text{ К}$  (образец № 56). Результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии: *а* — кластеры  $150 \times 300 \text{ нм}$ , образованные квазидвумерными нанокристаллами диаметром  $20\text{--}30 \text{ нм}$ ; *б* и *в* — конгломераты, образованные трёхмерными нанокристаллами длиной  $150\text{--}200 \text{ нм}$  и диаметром около  $35 \text{ нм}$ ; *г* — сросток трёх кристаллов диаметром  $80\text{--}90 \text{ нм}$  и длиной более одного микрона; *д* — игольчатые кристаллы диаметром  $15\text{--}20 \text{ нм}$  и длиной от  $150 \text{ нм}$  и более.

лерита, полученного методом высаливания. Из снимков видно, что в растворе присутствуют как двумерные кристаллы размером 10–30 нм, так и крупные сростки кристаллов, состоящие из трёхмерных кристаллов величиной 50 нм (рис. 8, б). Кроме того во взвеси присутствуют кластеры игольчатых кристаллов диаметром 20–30 нм и длиной от 150 нм и более, больше напоминающие плоские иглы (в некоторых случаях поддающиеся просвету) рис. 8, д.

**Образец № 57** —  $T_{\text{раствора}} = 273 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 273 \text{ К}$ .

Процесс высаливания фуллерена (образец № 57) при турбулентном смешивании прошёл интенсивно, и раствор окрасился в тёмно-коричневый цвет. Процесс седиментации протекал быстро. На рисунке 9 приведены результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, фуллерита, полученного методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 273 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 273 \text{ К}$ . Из снимков видно, что в растворе присутствуют три вида кристаллов — трёхмерные кристаллиты 450–600 нм в диаметре и



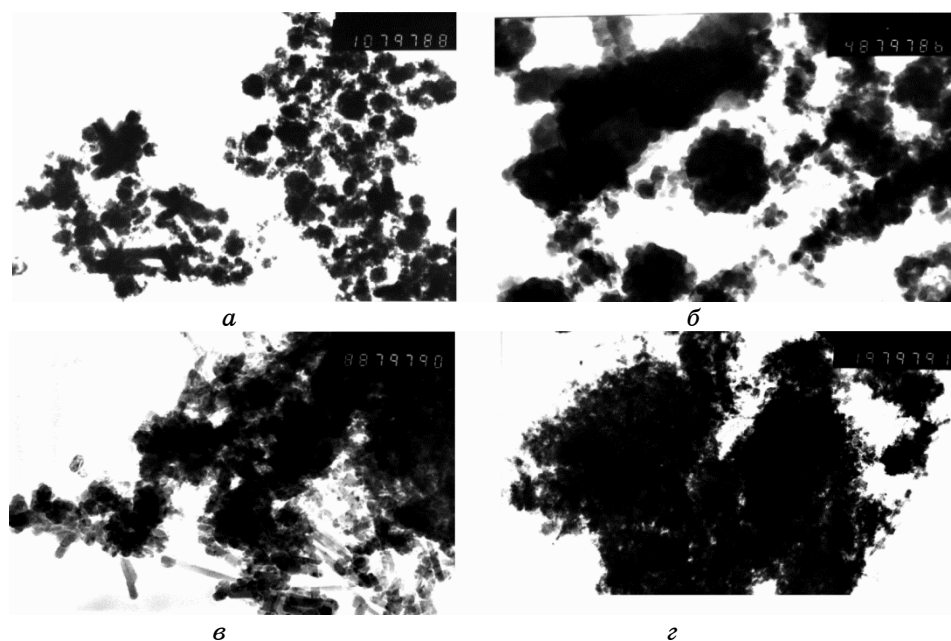
**Рис. 9.** Фуллерит, полученный методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 273 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 273 \text{ К}$  (образец № 57). Результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии: а, б, в — трёхмерные кристаллиты 450–600 нм в диаметре и более микрона в длину, покрытые нанокристаллами 25 нм в диаметре и от 80 нм в длину; г — нанокристаллы в диаметре 20–25 нм и игольчатые квазидвумерные кристаллы диаметром 15–20 нм и длиной 150 нм и более.

более микрона в длину, покрытые нанокристаллами 25 нм в диаметре и от 80 нм в длину и игольчатые квазидвумерные кристаллы диаметром 15–20 нм и длиной 150 нм и более (рис. 9, *з*).

**Образец № 59** —  $T_{\text{раствора}} = 273 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 348 \text{ К}$ .

Процесс высаливания фуллерена (образец № 59) при турбулентном смешивании прошёл интенсивно, и раствор окрасился в тёмно-коричневый цвет. Процесс протекал быстро. На рисунке 10 приведены результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, фуллерита, полученного методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 273 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 348 \text{ К}$ . Как в суспензии присутствуют сферические конгломераты диаметром от 100 до 300 нм, сформированные нанокристаллами размером  $20 \times 15 \times 25 \text{ нм}$ , а также кристаллиты диаметром от 150 нм и длиной более микрона. Кроме того, в смеси присутствуют кластеры трёхмерных кристаллов диаметром 40 нм и длиной 500 нм и более.

III. В третью группу внесены образцы № 60, 62, в которых температура раствора поддерживалась 323 К.



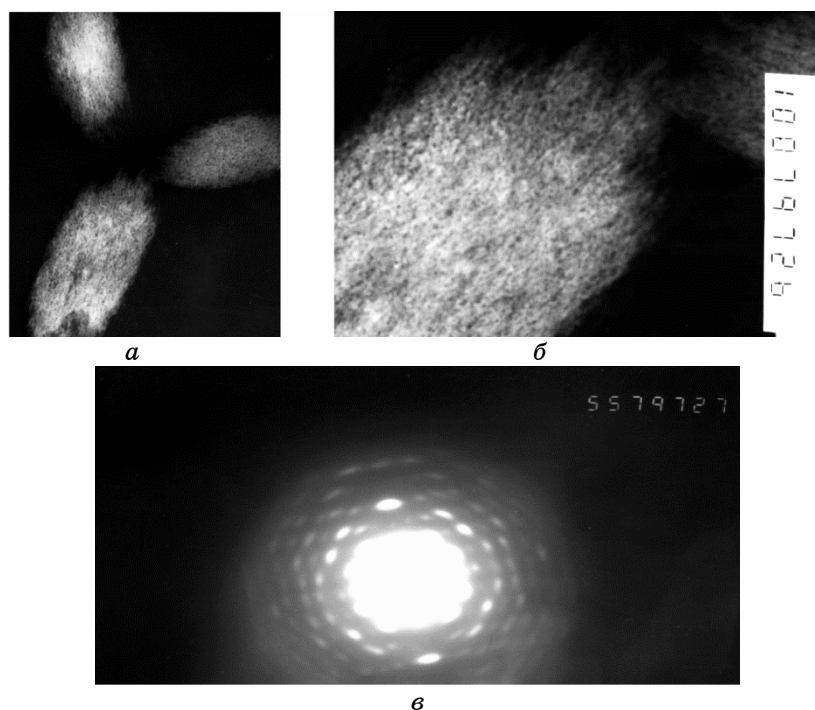
**Рис. 10.** Фуллерит, полученный методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 273 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 348 \text{ К}$  (образец № 59). Результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии: *а, б* — сферические конгломераты диаметром от 100 до 300 нм, сформированные нанокристаллами размером  $20 \times 15 \times 25 \text{ нм}$ , а также кристаллиты диаметром от 150 нм и длиной более микрона; *в и г* — кластеры трёхмерных кристаллов диаметром 40 нм и длиной 500 нм и более.

**Образец № 60** —  $T_{\text{раствора}} = 323 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 243 \text{ К}$  и соотношении раствора и высаливателя 1:5.

Процесс высаливания фуллерена (образец № 60) при турбулентном смешивании прошёл интенсивно, и раствор окрасился в черно-коричневый цвет. Процесс седиментации протекал быстро. На рисунке 11 приведены результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, фуллерита, полученного методом высаливания  $T_{\text{раствора}} = 323 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 243 \text{ К}$  и соотношении раствора и высаливателя 1:5. В суспензии присутствуют кластеры кристаллов диаметром 200–250 нм и в длину 500–700 нм, покрытые игольчатыми кристаллами диаметром 10 нм и длиной до 100 нм и более.

**Образец № 62** —  $T_{\text{раствора}} = 323 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 323 \text{ К}$  и соотношении раствора и высаливателя 1:10.

Процесс высаливания фуллерена (образец № 62) при турбулентном

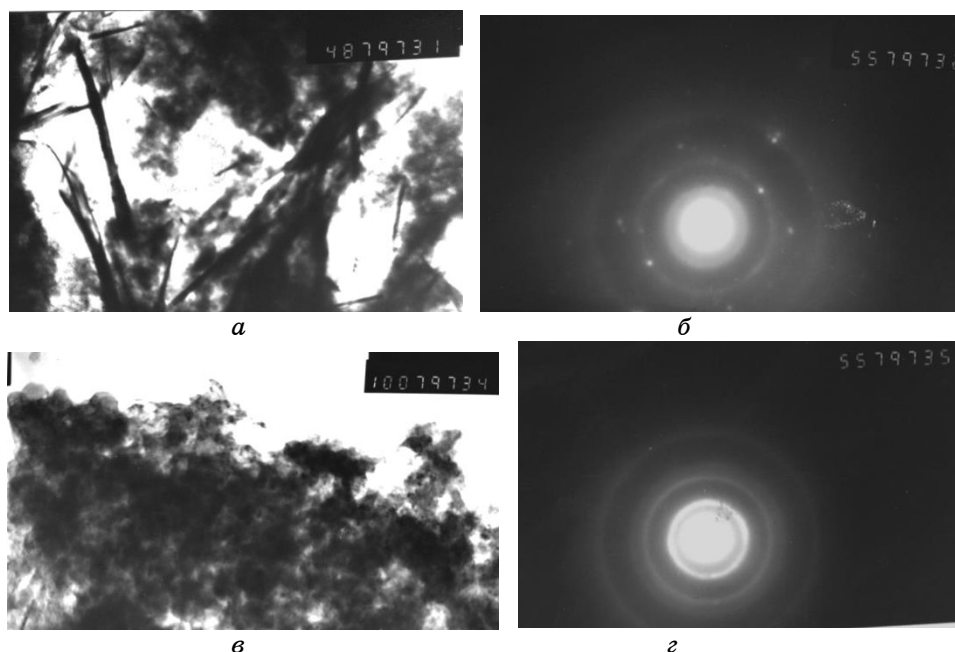


**Рис. 11.** Фуллерит, полученный методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 323 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 243 \text{ К}$  (образец № 60). Результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии: *а* и *б* — кластеры диаметром 200–250 нм и в длину 500–700 нм, покрытые игольчатыми кристаллами диаметром 2–5 нм и длиной до 100 нм и более; *в* — дифракционная картина.

смешивании прошёл интенсивно, и раствор окрасился в черно-коричневый цвет. Процесс седиментации протекал быстро. На рисунке 12 приведены результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, фуллерита, полученного методом высаливания  $T_{\text{раствора}} = 323 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 323 \text{ К}$  и соотношении раствора и высаливателя 1:10. В суспензии присутствуют кластеры трёхмерных игольчатых кристаллов диаметром 10 нм и более и длиной 200–2000 нм и более, а также аморфные кластеры неопределённой формы.

Условия экспериментов, использовавшиеся при высаливании фуллеренов C<sub>60</sub>, их морфология и минимальные параметры полученных кристаллов занесены в таблицу 1.

Как известно, кристаллические осадки одного и того же вещества могут различаться как по полиморфному типу кристаллов, так и по их форме. Если первое определяется термодинамикой системы, в которой находится вещество, то последнее объясняется тем, что при различных условиях образования кристаллов скорость роста их по



**Рис. 12.** Фуллерит, полученный методом высаливания при  $T_{\text{раствора}} = 323 \text{ К}$  и  $T_{\text{высаливателя}} = 323 \text{ К}$  (образец № 62). Результаты исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии: *a* — кластеры трёхмерных игольчатых кристаллов диаметром 10 нм и более и длиной 200–2000 нм и более и дифракционная картина; *б* — аморфный кластер неопределённой формы и дифракционная картина.

отдельным граням может иметь разную величину. Вследствие чего кристаллы, сохраняя ту же самую кристаллическую решётку, могут принимать то вытянутую, то плоскую форму в зависимости от температуры, вязкости среды и морфологии зародыша. Морфология зародыша определяется электронным строением атомов или молекул, образующих кристалл и условий кристаллизации. Каждая из кристаллических разновидностей остаётся устойчивой только на определённом интервале температур и давлений и обладает свойственной только ей растворимостью.

Можно предположить, что если температура раствора ответственна за морфологию формирующихся зародышей и определяет ту или иную кристаллическую решётку фуллерита, то температура высаливателя значительно влияет на скорость протекания процесса высаливания. Чем выше температура высаливателя и чем большее его количество вводится в раствор, тем быстрее протекает процесс взаимодействия растворителя с высаливателем. При низких температурах высаливателя взаимодействие протекает медленнее, и при этом кристаллы вырастают более правильной формы.

Как мы уже отмечали [28–37], если исходить из аналогии с фуллеритом, то можно заключить, что растворённая  $\beta$ -модификация фуллереновой молекулы кристаллизуется в фуллерит с ПК-решёткой, а  $\gamma$ -модификация — с ГЦК-решёткой. Высаливатель, имеющий определённую температуру, может переводить систему из одной температурной области в другую. При этом в растворе могут присутствовать на начальном этапе высаливания как зародыши исходной, так и вновь инициированной изменением температуры твёрдой фазы. Дальнейшее развитие зародышей будет определяться температурой системы, которая в свою очередь определяет состояние фуллереновых молекул в растворе, их химическую активность и реакционную способность.

Таким образом, исходя из результатов исследований, выполненных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, наблюдаемые процессы можно объяснить следующими моментами:

— преобладание в количественном отношении (1:10) молекул высаливателя может проявляться двояко: во-первых, температура системы в момент реакции будет близка к температуре высаливателя; во-вторых избыток молекул высаливателя гарантирует полное протекание реакции;

— добавление спирта, обладающего высокой температурой позволяет повысить температуру реакционной смеси, что приводит к ускорению химического взаимодействия;

— изменение температуры системы приводит к изменению химической активности фуллереновых молекул.

Для выяснения последнего пункта требуется более тщательное экспериментальное изучение температурной зависимости раство-



римости C<sub>60</sub> в толуоле.

### 3.2. Изучение температурной зависимости растворимости C<sub>60</sub> в толуоле

Для выяснения того факта, что изменение температуры системы приводит к изменению химической активности фуллереновых молекул, потребовалось более тщательное экспериментальное изучение температурной зависимости растворимости C<sub>60</sub> в толуоле. Были выполнены три серии экспериментов по изучению температурной зависимости растворимости C<sub>60</sub> в толуоле. Результаты этих исследований занесены в табл. 2.

На основе среднеарифметических значений, полученных в трёх сериях экспериментов, построен график температурной зависимости растворимости C<sub>60</sub> в толуоле рис. 13.

Полученные нами результаты подтвердили данные, полученные ранее другими исследователями [1–11]. Из экспериментальных данных видно, что молекула фуллерена при повышении температуры раствора на участке «DB» подчиняется законам истинных растворов, а на более высокотемпературном участке «BA» ведёт себя аномально. Исходя из предложенных выше температурных интервалов существования модификаций молекул фуллерена [28–37], можно предположить, что на участке «DB» в растворе существует β-модификация, а на участке «BA» существует γ-модификация.

В результате анализа экспериментальных данных, приведённых в табл. 2 и на рис. 13, можно заключить следующее: температура превращения β → γ ниже температуры перехода γ → β; β → γ-переход при нагреве в растворе происходит при 273 К, а γ → β-превращение при охлаждении происходит при 266 К, т.е. при повышении температуры температура образования γ-модификации выше температуры её трансформации в β-модификацию при охлаждении раствора.

Если при нагреве химическая активность β-модификации повышается постепенно в интервале 15 градусов (от 258 К до 273 К), то при охлаждении переход γ → β происходит более чем вдвое быстрее, почти скачком, в интервале 6 градусов (от 266 К до 260 К).

Исходя из рис. 13, можно следующим образом интерпретировать процессы, происходящие в растворе фуллеренов в толуоле. При изменении температуры окружающей среды от 86 до 273 К активность каждой β-молекулы C<sub>60</sub> изменяется в зависимости от температуры окружающей среды. Фазовый переход (ПК ↔ ГЦК), происходящий в решётке фуллерита при температуре 260 К в растворе фуллерена проявляется β ↔ γ переходом при T = 266–273 К на участке «BC». Состояние фуллереновой молекулы в γ-растворе можно объяснить её коллоидными свойствами.

**ТАБЛИЦА 2.** Экспериментальные данные растворимости  $S_{60}$  в толуоле (мг/мл), полученные в трёх сериях экспериментов.

№ эксперимента (последовательность)	$T, K$	1 серия экспериментов; растворимость, г/л	2 серия экспериментов; растворимость, г/л	3 серия экспериментов; растворимость, г/л	Среднее арифметическое значение растворимости, г/л
1	255	1,94	2,14	2,10	2,06
2	270	3,40	3,46	3,46	3,44
3	273	3,68	3,82	3,84	3,78
4	275	3,41	3,91	3,80	3,71
5	280	3,23	3,59	3,56	3,46
6	298	2,73	2,93	2,92	2,86
7	315	2,20	2,46	2,42	2,36
8	298	2,71	2,98	2,95	2,88
9	280	3,41	3,53	3,50	3,48
10	273	3,67	3,99	3,98	3,88
11	270	3,93	4,6	4,4	4,1
12	268	4,19	4,34	4,34	4,29
13	266	4,21	4,53	4,49	4,41
14	255	2,06	2,04	1,98	2,03

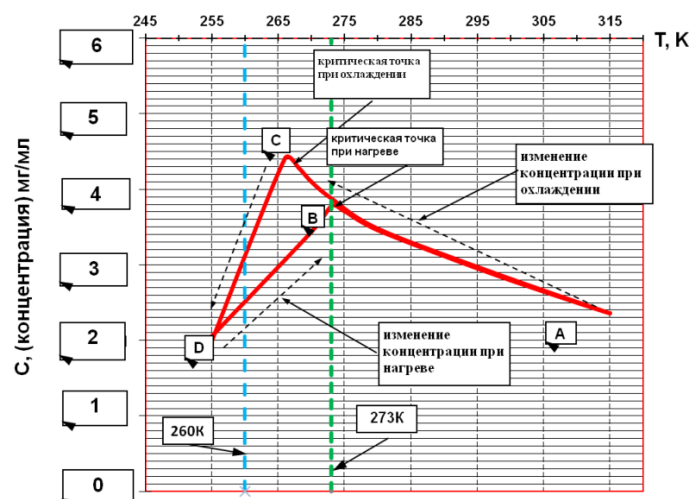


Рис. 13. Концентрационный гистерезис растворимости фуллерита  $C_{60}$  при изменении температуры.

### 3.3. Дуализм молекулы фуллерена

Исходя из предыдущих экспериментальных исследований, можно заключить, что раствор фуллеренов может вести себя как истинный раствор, так и как коллоидный. Такой вывод можно подкрепить рассмотрением геометрических параметров фуллереновой молекулы. К ним можно отнести два основных из них.

**1. Размерный параметр.** Поскольку размер фуллереновой молекулы находится на границе между предельно высокодисперсными системами и молекулярно-ионными системами, то, исходя из размерного фактора, раствор молекул фуллерена можно рассматривать двояко — как истинный, так и как коллоидный. В виду того, что молекула фуллерена обладает Ван-дер-Ваальсовым диаметром, превышающим 1 нм (что является границей между предельно высокодисперсными системами и молекулярно-ионными системами), а её соединения в растворе превышают этот граничный предел, то по этому параметру фуллереновая молекула  $C_{60}$  находится в размерной области предельно высокодисперсных систем. *По этому признаку такие растворы можно считать коллоидными растворами.*

**2. Граничный параметр.** Коллоидное состояние вещества — это особое состояние, отличающееся большим отношением площади поверхности к объёму. Молекула фуллерена — предельная точка этого состояния, когда вышеуказанное соотношение стремится к бесконечности. По этой причине основным параметром, переводящим молекулу фуллерена  $C_{60}$  в разряд коллоидных частиц, является наличие у молекулы фуллерена поверхности, отделяющей её от

внешней среды. Удельная поверхность в молекулярных системах, например, в истинных растворах, отсутствует, так как молекулы не обладают поверхностью в обычном смысле этого слова.

Таким образом, особенность строения молекул фуллерена (а, следовательно, их свойства) заключается в том, что молекулу фуллерена можно считать особенной коллоидной частицей, которая имеет только поверхностные атомы и не имеет объёмных. Плотность  $\pi$ -электронного облака молекул фуллерена, по аналогии с углеродными нанотрубками, распределяется как на поверхности частицы, так и в её объёме. Она может меняться в зависимости от внешних условий, о чем свидетельствует образование эндофуллеренов. Изменение  $\pi$ -электронной плотности молекул фуллерена позволяет им выступать в растворах в роли, как молекул, так и коллоидных частиц. Первое состояние можно называть  $\beta$ -состоянием, а второе —  $\gamma$ -состоянием молекулы фуллерена. Поверхность одного грамма молекул фуллерена  $C_{60}$  равна  $2628 \text{ м}^2$ . Очень большая поверхностная энергия молекулы фуллерена делает её очень активной коллоидной частицей.

Объём *фуллерен-толуольного комплекса* будет, соответственно, равен  $398 \text{ нм}^3$ . Таким образом, диаметр мицелл, образующихся при растворении  $\gamma$ -фуллерена  $C_{60}$  в толуоле при комнатной температуре и атмосферном давлении, колеблется в пределах 8–9 нм.

Следует учесть, что толщина внутреннего слоя молекул растворителя мицеллы должна быть гораздо меньше внешнего — диффузионного слоя. И этот первый слой сильнее связан с молекулой фуллерена. Подобные сольваты довольно устойчивы. Они разлагаются при нагреве фуллерита до  $200^\circ\text{C}$  в вакууме.

Таким образом, при растворении фуллереновых молекул в толуоле при температурах ниже  $273 \text{ К}$  раствор ведёт себя как истинный. При достижении максимума на кривой температурной зависимости растворимости можно говорить о существовании перехода между истинным и коллоидным растворами. При температурах выше  $270 \text{ К}$  раствор ведёт себя как коллоидный, образуя комплексы. Высокая поверхностная энергия фуллереновых молекул  $\gamma$ -состояния заставляет их вращаться в узлах ГЦК-решётки фуллерита.

Дуализм молекулы фуллерена позволяет ей при растворении образовывать как истинные растворы, так и коллоидные, а *коллоидная частица должна обладать способностью формировать мицеллы*.

#### **3.4. Низкая растворимость фуллерена $C_{60}$ в органических растворителях как подтверждение коллоидного характера Г-растворов**

В данном разделе приведено объяснение низкой растворимости фуллерена  $C_{60}$  в органических растворителях. Предполагается, что

процесс растворения молекулы фуллерена C<sub>60</sub> выглядит следующим образом. В результате взаимодействия молекул растворителя с молекулами фуллерена, приводящего к образованию комплексов с переносом заряда π-типа, происходит межмолекулярное перераспределение электронной плотности, приводящее к её внутримолекулярному перераспределению между атомами, образующими обе взаимодействующие молекулы. При этом электронная плотность, а, следовательно, и химическая активность провзаимодействовавших молекул растворителя будет отличаться от исходных молекул. Молекула растворителя, образовавшая комплекс с молекулой фуллерена, будет в состоянии вступить во взаимодействие со свободной молекулой растворителя, но уже на новых условиях. Поскольку будет обладать свойствами образовавшегося комплекса, несущего на себе влияние фуллереновой молекулы. Процесс уравнивается в том случае, когда электронно-дефицитные свойства фуллереновой молекулы (коллоидной частицы) будут компенсированы π-электронодонорными способностями молекул растворителя. При таком рассмотрении процесса взаимодействия логично ожидать, что чем больше донорная способность молекулы растворителя, тем меньшее количество его молекул должно быть использовано для насыщения электронной дефицитности молекулы фуллерена.

В этих условиях, фуллереновая молекула, образуя вокруг себя адсорбционный слой молекул растворителя, превращается в коллоидную частицу. Для компенсации приобретённого потенциала вокруг коллоидной частицы формируется внешний, подвижный адсорбционный слой молекул растворителя, превращая коллоидную частицу в мицеллу. Исходя из исследований диффузионной подвижности фуллереновых молекул в растворах, можно заключить, что в таких растворах диффундируют только коллоидные частицы. Время жизни мицеллы мало в связи с подвижностью молекул внешнего слоя.

При формировании коллоидного раствора молекулой фуллерена диаметр коллоидной частицы увеличивается до 5 нм, в то время как диаметр мицеллы может достигать 30 нм.

Исходя из экспериментальных данных (табл. 3), можно прийти к заключению, что с увеличением растворимости фуллерена (т.е. активности молекул растворителя по фуллерену) толщина внешнего адсорбционного слоя уменьшается. Минимальное расстояние между центрами двух соседних мицелл может достигать 6,5 нм, а минимальная толщина барьера между молекулами фуллерена составлять 5,5 нм. Это пространство заполнено молекулами растворителя адсорбционного слоя, представляющих собой дисперсную среду и выступающих в роли стабилизатора фуллереновых молекул в растворе. Они удерживают фуллереновые молекулы на необходимом расстоянии, создавая энергетический барьер антикоагуляции.

ТАБЛИЦА 3. Растворимость фуллеренов и толщина адсорбционного слоя в растворах.

Растворитель	$*P_{\Phi}$ , г/л	$C_{\Phi}$ — концентрация молекул фуллеренов в литре, моль/л	$C_p$ — концентрация молекул растворителя в литре, моль/л	$**C_p/C_{\Phi}$	Толщина адсорбционного слоя, нм	Радиус мицеллы, нм
Дисульфид углерода ( $CS_2$ ) М.м. = 76,13; $\rho(d_4^{20}) = 1262,0$ г.л. <sup>-1</sup>	7,9	0,01083	16,577	1511	2,76	3,26
1,2-дихлорбензол ( $C_6H_4Cl_2$ ) М.м. = 147,01; $\rho(d_4^{20}) = 1305,3$ г.л. <sup>-1</sup>	7,11	0,00988	8,883	899,08	2,9	3,4
Хлорбензол ( $C_6H_5Cl$ ) М.м. = 112,55; $\rho(d_4^{20}) = 1106,3$ г.л. <sup>-1</sup>	4,57	0,00615	9,829	1590	3,2	3,7
Бензол ( $C_6H_6$ ) М.м. = 78,11; $\rho(d_4^{20}) = 879,0$ г.л. <sup>-1</sup>	1,5	0,002083	11,254	5400	5,28	5,78
Пиридин ( $C_5H_5N$ ) М.м. = 79,01; $\rho(d_4^{20}) = 983,2$ г.л. <sup>-1</sup>	0,89	0,001235	10076,9	10078	6,3	6,8
Бензонитрил ( $C_6H_5CN$ ) М.м. = 108,08; $\rho(d_4^{20}) = 1010,2$ г.л. <sup>-1</sup>	0,41	0,0005689	9,8	17225	8,2	8,7
Дихлорметан ( $Cl_2CH_2$ ) М.м. = 4,91; $\rho(d_4^{20}) = 1326,0$ г.л. <sup>-1</sup>	0,26	0,00036	15,617	43380	9,7	10,2
Тетрагидрофуран-ТГФ- $(CH_2)_4O$ М.м. = 72,11; $\rho(d_4^{20}) = 888,3$ г.л. <sup>-1</sup>	0,07	$0,097 \cdot 10^{-3}$	12,35	127319	16,5	17

Примечание: М.м. — молярная масса,  $\rho(d_4^{20})$  — плотность при 20°C относительно воды при 4°C;  $*P_{\Phi}$  — растворимость фуллерена  $C_{60}$ ;  $**C_p \setminus C_{\Phi}$  — отношение количества молекул растворителя к количеству молекул фуллерена в насыщенном растворе.

Уменьшение энергетического барьера, предохраняющего молекулы фуллерена от слипания под действием молекулярных сил притяжения, приводит к коагуляции и кристаллизации фуллеренов.

Это происходит в растворителях, молекулы которых имеют высокую электронодонорную способность и, по этой причине, образуют очень тонкий адсорбционный слой, который не в состоянии удерживать фуллереновые молекулы на необходимом расстоянии для поддержания энергетического барьера антикоагуляции. Они не в состоянии растворять фуллерен, так как молекулярные силы притяжения между молекулами фуллерена сильнее, чем взаимодействие фуллерен — молекула растворителя. По этой причине они только могут адсорбироваться на поверхности кристаллов, но не растворять молекулы фуллерена.

При неизменных термодинамических условиях молекула фуллерена стабильна и обладает стабильной электронодефицитностью ( $F$ ), определяющей количество молекул растворителя ( $X$ ), её компенсирующих. Если считать молекулу фуллерена «стандартной». Если принять её электронодефицитность за единицу  $1\phi$  (один фуллерен), то электронодонорная сила (ФДС) молекулы растворителя по фуллерену будет равна отношению этих двух величин

$$\text{ФДС} = F/X.$$

Для различных растворителей количество молекул, необходимых для компенсации электронодефицитности ( $F$ ), будет различно, согласно соотношению

$$X = F/\text{ФДС}.$$

Поскольку толщина адсорбционного слоя является функцией количества молекул растворителя, содержащихся в одной мицелле, то следует отметить, что чем больше электронодонорная сила (ФДС) молекулы растворителя по фуллерену, тем меньше молекул растворителя необходимо для компенсации электронодефицитности ( $F$ ) молекул фуллерена и тем тоньше адсорбционный слой. Тем сильнее силы межмолекулярного взаимодействия между молекулами фуллерена. Электронодонорная сила (ФДС) — величина дробная, равная отношению

$$\text{ФДС} = 1\phi/X = 1\phi/2500 \text{ для толуола.}$$

В подтверждение следует отметить, что диэлектрическую проницаемость можно считать величиной, коррелирующей с количеством свободных носителей заряда в растворе, а, следовательно, с химиче-

ской активностью молекул растворителя. При этом необходимо обратить внимание на то, что растворимость фуллерена  $C_{60}$  в толуоле — 3г/л при диэлектрической проницаемости 2,4; в этаноле — 0,001 г/л при диэлектрической проницаемости 24,3, а в воде  $C_{60}$  практически не растворим — при диэлектрической проницаемости, равной 78.

Таким образом, как показали эксперименты, с одной стороны уменьшение количества молекул растворителя, используемых для построения мицеллы, позволяет растворять большее количество молекул фуллерена. А, с другой стороны, это приводит к уменьшению энергетического барьера антикоагуляции. Когда же энергия молекулярных сил притяжения фуллереновых молекул станет преобладать над энергией барьера антикоагуляции, можно назвать порогом коагуляции фуллереновых молекул.

Кроме того, анализируя соотношение между количеством молекул растворителя и молекул фуллерена (табл. 3), необходимо подчеркнуть, что количество молекул растворителя в различных растворителях близко к числовой последовательности Фибоначчи. Это означает, что строение мицеллы имеет фрактальный характер. Ряд Фибоначчи описывает непрерывное строение мицеллы, а числа этого ряда отражают особые состояния формирующейся мицеллы.

Таким образом, из экспериментов следует, что коллоидная частица фуллерена формируется в виде КПЗ. На образование КПЗ указывают: во-первых, тепловой эффект процесса растворения и, во-вторых, цвет раствора. Последовательность Фибоначчи в количестве молекул растворителя, приходящихся на одну молекулу фуллерена, подтверждает модель фрактального кластера в строении мицелл. Это позволяет предположить, что фракталы формируются за счёт мезомерного и суперконъюгационного характера взаимодействия между молекулами растворителя.

### 3.5. Образование фуллерен-толуольных комплексов

Таким образом, на образование фуллерен-толуольных комплексов (мицелл) указывают:

— концентрационный гистерезис; исходя из экспериментальных данных, можно предположить, что концентрационный гистерезис возникает благодаря тому, что на участке «АВ» (рис. 13) с понижением температуры и уменьшением химической активности фуллереновых молекул разрушаются фуллерен-толуольные комплексы;

— электрофорез; поскольку этанол не взаимодействует с фуллереновыми молекулами, то молекулы спирта, образуя с молекулами толуола азеотроп, отнимают не все молекулы толуола у фуллерен-толуольных комплексов; по этой причине комплекс теряет электронейтральность, разлагается на положительном электроде, а



фуллерит на электроде выпадает в виде кристаллов;

— высаливание при низких температурах; процесс высаливания при низких температурах (при ламинарном смешивании) приводит к более упорядоченной решётке, чем при более высоких температурах;

— фотополимеризация; эксперименты показывают, что к моменту облучения в растворе присутствуют фуллереновые молекулы в виде комплексов с переносом заряда.

Дуализм молекулы фуллерена позволяет ей формировать при растворении как истинные растворы, так и коллоидные, а коллоидная частица обладает способностью формировать мицеллы.

Расчёты показали, что случай, когда энергия молекулярных сил притяжения фуллереновых молекул станет преобладать над энергией барьера антикоагуляции, можно назвать *порогом коагуляции* фуллереновых молекул.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что фуллереновая молекула в  $\gamma$ -состоянии проявляет свойства коллоидной частицы и образует коллоидный мицеллярный раствор.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходя из предположения о том, что на кривой растворимости в  $\beta$ -области образуется истинный раствор, а после концентрационного максимума формируются фуллеренсодержащие комплексы в виде  $\gamma$ -модификаций, можно несколько по-другому трактовать полученные экспериментальные результаты.

Можно предположить, что концентрационный гистерезис возникает благодаря тому, что на участке «АВ» (рис. 13) с понижением температуры и уменьшением химической активности молекул фуллерена уменьшаются геометрические размеры фуллеренсодержащих комплексов (за счёт уменьшения количества молекул растворителя в комплексе). При этом высвободившееся дополнительное количество молекул растворителя в дальнейшем участвуют в переходе дополнительного количества молекул фуллерена из фуллерита в раствор. При этом температуры образования комплексов, превышают температуры их разрушения.

Исходя из этого, можно заключить, что на участке «ВС» происходит перестройка фуллереновых молекул, а, следовательно, и комплексов. С понижением температуры растворённые молекулы ещё удерживаются молекулами растворителя в составе «обеднённых» комплексов, в то время как вновь растворяющиеся молекулы (образующие истинный раствор) находятся в менее активной форме и «потребляют» меньшее количество молекул растворителя. Существование в растворе двух систем создаёт на участке ВС избыточную концентрацию фуллеренов в растворе. Мигрирование критической

точки (концентрационного максимума) по отрезку ВС приводит к тому, что у разных авторов, в зависимости от условий эксперимента, максимум растворимости может проявляться при различных температурах в интервале от 260 и до 280 К. Кроме того, на величину индукционного периода ВС может влиять природа растворителя, определяемая силой взаимодействия первого слоя молекул растворителя с молекулой фуллерена.

Точка «С» является критической для существования комплексов. Ниже этой температуры комплексы полностью разрушаются, и система образует истинный раствор. Нахождение системы в определённой точке концентрационного гистерезиса определяется состоянием фуллереновой молекулы в растворе. В зависимости от химической активности растворителя и давления в системе температура фазового перехода может перемещаться по шкале температур.

Анализируя процессы, обуславливающие гистерезис и величины температур раствора и высаливателя можно установить процессы формирования кристаллической фазы, которые преобладают в системе в тех или иных термодинамических условиях. Так если процесс высаливания выполняется в  $\beta$ -области и высаливатель имеет температуру, не превышающую температурного максимума, то продукт должен иметь морфологию, отвечающую фуллериту с ПК-решёткой. В случае если высаливатель имеет температуру и объём, достаточные для перевода системы в  $\gamma$ -состояние, то в осадке должны присутствовать как кристаллы морфология, которых отражает их формирование из зародышей с ПК, так и с ГЦК-решётками. В случае если система находится в  $\gamma$ -состоянии, то при добавлении высаливателя с температурой и объёмом достаточными для перевода системы в  $\beta$ -область, то в первую очередь будут формироваться кристаллы с морфологией, соответствующей ГЦК-решётке и в меньшем количестве — кристаллы с морфологией, отвечающей ПК-решётке.

Хотя кривая растворимости фуллерита  $C_{60}$  (рис. 13) отражает состояние фуллереновой молекулы при той или иной температуре через её растворимость в толуоле (то есть активность и реакционная способность фуллереновой молекулы коррелирует со степенью её растворимости), но зная температуру высаливателя можно предсказать направление протекания процесса по кривой растворимости. Кроме того можно предсказать морфологию образующихся кристаллов и их размер.

Кроме того следует отметить, что при обсуждении эффектов концентрационного гистерезиса особенно важно знать последовательность выполнявшихся измерений.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены особенности процесса высаливания фуллере-

новых молекул C<sub>60</sub> из насыщенного раствора в толуоле.

С помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии изучена морфология образующихся кристаллов фуллерита.

Показано, что дуализм молекулы фуллерена позволяет ей формировать в растворах как истинные растворы, так и коллоидные.

С помощью спектрофотометрического метода показано, что в результате изменения температуры системы на кривой растворимости для насыщенного раствора образуется концентрационный гистерезис. Исходя из этого отмечено, что на процесс кристаллизации фуллерита важное влияние оказывает как температура раствора, так и температура высаливателя. Температура высаливателя может как повышать, так и понижать температуру системы, переводя её в ту или иную точку концентрационного гистерезиса.

Нахождение системы в определённой точке концентрационного гистерезиса определяет состояние фуллереновой молекулы в растворе. Это, в свою очередь, определяет как морфологию, так и степень кристалличности высаливаемого фуллерита.

Исходя из экспериментальных данных, можно заключить, что при интерпретации эффектов зависимости растворимости фуллереновых молекул C<sub>60</sub> от температуры особенно важно знать последовательность выполнявшихся измерений.

## 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. 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.
13. Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, В. Н. Фокин, *Журнал физ. химии*, **78**, № 9: 1505 (2004).
  14. 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).
  15. 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).
  16. 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).
  17. С. А. Баскаков, *Тезисы докладов молодежной конф. «Молодая наука в классическом университете» (20–23 апреля 2004 г., Иваново, Россия)*, с. 3.
  18. 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., Черногловка, Россия)*, с. 41.
  19. 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.
  20. 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.
  21. 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.
  22. 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.
  23. С. А. Баскаков, *Тезисы докладов молодежной конф. «Молодая наука в классическом университете» (12–22 апреля 2005 г., Иваново, Россия)*, с. 4.
  24. 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.
  25. 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.
  26. 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.
  27. С. А. Баскаков, *Получение модифицированных фуллеритов  $C_{60}$  методом высаливания и исследование их свойств* (Дисс. . канд. хим. наук) (Черногловка, Россия: Институт проблем химической физики РАН: 2006).

28. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. D. Zolotareno, 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.
29. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, 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.
30. 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.
31. Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, З. А. Матысина, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 5, вып. 2: 385 (2007).
32. Д. В. Щур, З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко, *Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них* (Днепропетровск: Наука и образование: 2007).
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. З. А. Матысина, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, *Металлофизика и новейшие технологии*, 31, № 7: 987 (2009).
37. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *The Black Sea: Strategy for Addressing its Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems* (Dordrecht, Netherlands: Springer: 2013), p. 191.