

FULLERÉNY A KVÁZIFULLERÉNY

V. Girman

Katedra fyziky kondenzovaných látok, UPJŠ, Košice
vladimir.girman@upjs.sk

Abstrakt

V príspevku je zhrnutý opis a stručné charakteristiky fullerénov a kvázifullerénov. Uvedená je presná definícia fullerénov podľa CAS, rozdelenie kvázifullerénov, niektoré typické vlastnosti, a aplikačné možnosti týchto materiálov.

1. Úvod

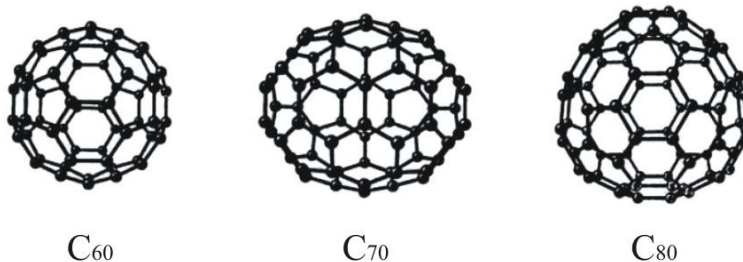
Pod názvom fullerény rozumieme skupinu alotropických modifikácii čistého uhlíka. Prvý fullerén bol objavený v roku 1985 vo výskumnom centre Bayreuthskej univerzity v Nemecku. Nový materiál bol pomenovaný po architektovi Robertovi Buckminsterovi Fullerovi, ktorý bol známy stavebnými konštrukciami veľmi podobnými klastru prvého fullerénu.

2. Fullerény

CAS (Central Abstract Service) definuje fullerény ako párnopčetné klastre atómov uhlíka, ktoré sú v priestore usporiadané do tvaru gule alebo deformovanej gule. Zároveň sa v tejto definícii uvádza, že atómy uhlíka tvoriace klastre majú koordinačné číslo 3. Vytvorené klastre majú minimálne 12 pentagonálnych a $(n/2) - 10$ hexagonálnych plôch, pričom $n \geq 20$, kde n je počet atómov uhlíka tvoriacich klastre (viď obr. 1) [1]. Takto môžeme získať fullerénové klastre s obsahom od 20 cez najznámejšie číslo 60, až po 1620 (a viac) atómov uhlíka. Menej zaužívaným názvom pre fullerény sú názvy buckminsterfullerene alebo buckyball [2, 3, 4].

2.1 Príprava a cena fullerénov

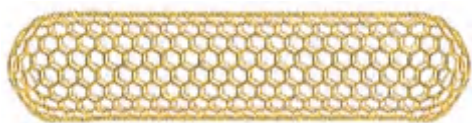
Hoci sú fullerény pripravované takmer výlučne umelou cestou, boli dokázané už aj vo voľnej prírode, napr. v Rusku, na Novom Zélande a v Kanade [6]. Väčšinou sa jednalo o miesta, ktoré zasiahol meteorit, alebo blesk [3]. Treba však poznamenať, že vo voľnej prírode boli fullerény nájdené iba v množstvách ppm. Umelo sa fullerény dajú vyrobiť niekoľkými spôsobmi. No najrozšírenejším je spôsob vyparovaním grafitu za veľmi vysokých teplôt, čo dosiahneme použitím vysokoenergetického laserového lúča, alebo praktickejšim a jednoduchším spôsobom, tzv. oblúkovou metódou. Pri tomto spôsobe výroby sú dve grafitové tyčinky, zapojené do elektrického obvodu ako elektródy, priblížené k sebe natoľko, aby medzi nimi začal pretekať prúd. Akonáhle je medzi nimi vytvorený vodivostný mostík, začnú sa elektródy od seba vzdalovať až na úroveň niekoľkých milimetrov. Medzi nimi je vytvorený elektrický oblúk (plazma). Za tohto stavu sa elektróda, ktorá je zapojená ako anóda, začne odparovať. Vzniknuté uhlíkové pary následne kondenzujú na katóde a menia sa



Obr. 1: Príklady fullerénových klastrov (podľa [5]).

na grafitové sadze, v ktorých už možno nájsť istý podiel fullerénu. Celý proces prebieha v ochrannej atmosfére He pri tlaku 0,013 až 0,026 MPa [6]. Napokon sa fullerény zo získaných sadzí extrahujú pomocou vhodného organického roztoku [8]. Cena takto vyrobeného fullerénu C_{60} o čistote 99,9 % je okolo 150 USD za 1 gram. Podstatne drahší je už fullerén C_{84} . Ten pri čistote 99 % stojí približne 35 000 USD za 1 gram [9].

Trošku odlišný postup sa využíva na prípravu obzvlášť tvrdého fullerénu C_{60} . Podmienkou prípravy takéhoto fullerénu je tlak 20 MPa a teplota okolo 2770 °C. To má za následok, že fullerén C_{60} už nemá tvar gule, ale akejsi uzavretej nanorúrky (obr. 2) s dĺžkou okolo 1 μm a priemerom 5 až 20 nm [10, 11].



Obr. 2: Uhlíková nanorúrka (bucky tubes) vytvorená z fullerénu C_{60} .

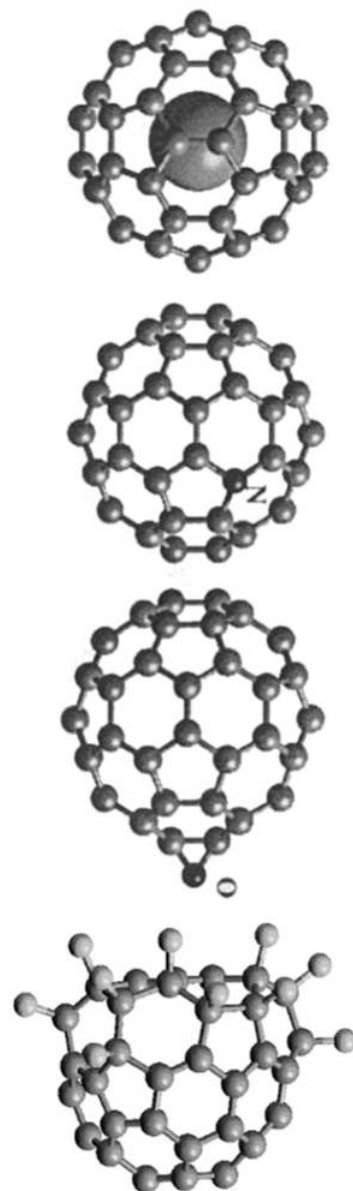
Menej používaným spôsobom výroby fullerénov je nedokonalé spaľovanie grafitu v benzénovom plameni [12]. Nedosahuje sa tu však takej čistoty fullerénu ako pri oblúkovej metóde. Možná je aj príprava fullerénov pyrolýzou (premena zlúčenín za pomoci tepla, bez prítomnosti plameňa) rôznych aromatických zlúčenín.

3. Kvázifullerény

Ostatné polyedrické klastre odvodené od fullerénov nazývame kvázifullerény. Do tejto skupiny spadajú pojmy ako fullerán, fulleroid (metanofullerén), fullerid, fullerol, metallofullerén, halofullerén, fullerénamín, azofullerén, atď.. Týmito

názvami sú označené exohedrálne, endohedrálne alebo substitučné deriváty základného fullerénu [5, 6, 7]. Okrem týchto troch možností existuje ešte štvrtá modifikácia fullerénu, tzv. „otvorený“ typ [13]. U všetkých štyroch modifikácii však ide v princípe vždy o nejakú chemickú reakciu fullerénu C_{60} s nejakou inou chemickou skupinou, napr. [OH]. Na obr. 3 sú uvedené príklady klastrov jednotlivých typov kvázifullerénov odvodených od fullerénu C_{60} .

Obr. 3: Príklady derivátov fullerénu C_{60} . V poradi z ľava: endohedrálny typ $M@C_{60}$, substitučný typ $C_{59}N$, exohedrálny typ $C_{60}O$, a celkom vpravo „otvorený“ typ $C_{60}F_{18}$.



Endohedrálne typy reprezentujú fullerény s implantovanými atómami, predovšetkým kovmi, počnúc alkalickými kovmi a končiac uránom, ale tiež vzácnymi plynmi. Vzorec endohedrálnej modifikácie fullerénu sa vyznačuje špecifickou symbolikou, kde symbol „@” znamená, že ide o fullerénový klaster s implantovaným atómom vo vnútri. Napr. vzorec $\text{La}@C_{70}$ hovorí, že fullerénový klaster C_{70} má vo svojom vnútri jeden atóm prvku La. Ale podarilo sa syntetizovať aj také deriváty, ktoré majú vo svojom vnútri dva alebo aj tri atómy, napr. $\text{Sr}_2@C_{86}$ alebo $\text{Sr}_3@C_{84}$. Tu treba podotknúť, že výrazne väčšiu stabilitu majú endohedrálne modifikácie vyšších fullerénov, t.j. s väčším počtom atómov uhlíka [6].

Predstaviteľmi exohedrálneho typu sú fullerény s minimálne jedným naviazaným atómom z vonkajšej strany. Najčastejšie sa jedná o atómy rôznych kovov, ale môžu to byť aj atómy plynov, ako je uvedené na obr. 3. Možnosť takejto väzby je zabezpečená tým, že atóm kovu alebo plynu má nejaký náboj, čo znamená, že do reakcie s atómom fullerénu pristupuje ako ión. Atómy fullerénu sú chápané ako neutrálne [14], teda prístupné reakcii ako s aniónom, tak aj s kationom.

Substitučný typ fullerénu (hovorí sa mu aj heterofullerén) vzniká nahradením jedného, alebo viacerých atómov uhlíka atómom iného prvku, pričom tvar klastra zostane zachovaný. Ako najvhodnejšie substitučne atómy sa ukázali atómy prvkov B, N alebo atómy niektorých tranzitívnych kovov: Fe, Co, Ni, Rh, Ir. Najlepšia sa však ukazuje substitúcia kremíkom. Substitučné dopovanie fullerénu je považované za najlepší spôsob zvýšenia reaktivity klastra a modifikácie jeho elektrických vlastností [15].

Tzv. otvorený typ vzniká nahradením viac ako jedného atómu uhlíka v klastry, pričom platí, že tvar klastra už nezostane zachovaný. Väčšinou vzniká reakciou fullerénu s inou zložitou molekulou, ale môže vzniknúť aj reakciou s čistým prvkom, napr. fluórom. V časti klastra nahradenej inými atómami sú vytvorené nové typy väzieb a nové usporiadania atómov.

4. Niektoré vlastnosti fullerénov

- Najpozoruhodnejšou vlastnosťou fullerénov je ich vysoká tvrdosť. Najznámejší typ, vytvrdený fullerén C_{60} , svojou tvrdosťou prekonáva aj diamant, a je tak najtvrdším známym materiálom na svete. Pritom jeho hustota je v porovnaní s diamantom iba o 0,3 % väčšia.
- Výpočtom predpokladaný Youngov modul pružnosti fullerénového kryštálu je 15,9 GPa. Youngov modul pružnosti nanorúrok je 1,25 až 3,6 TPa. Ich pevnosť v ťahu môže dosahovať až 63 GPa [17].
- Rýchlosť zvuku vo fullerénoch je 2,1 až $4,3 \cdot 10^5$ cm/s. Debyeová teplota je do 185 K.
- S pomedzi všetkých fullerénov je termodynamicky najstabilnejší typ C_{60} . Vďaka za to pravdepodobne svojej vysokej symetrii – je najguľatejší.
- Priebeh chemických reakcií fullerénov ovplyvňujú ich π – elektróny (elektróny, ktoré sa zúčastňujú na π väzbe molekúl), vďaka čomu fullerény nereagujú ako aromatické zlúčeniny, ale ako alifatické [6].
- Pri teplotách nad 1500 °C transformujú fullerény na grafit [6].
- Fullerény dopované alkalickými kovmi môžu byť využité ako supravodiče. Najvyššiu teplotu supravodivosti dosahuje známy Cs_3C_{60} . Prechodovú teplotu má 38 K.

- Fullerény sú veľmi dobre rozpustné v chlórnaftaléne (51 mg/ml), metylnaftaléne (33 mg/ml), už menej v toluéne (3 mg/ml), benzéne (1,5 mg/ml), a vo vode sú takmer vôbec nerozpustné ($1,3 \cdot 10^{-11}$ mg/ml) [16].
- U fullerénov neboli zistené žiadne toxické účinky na ľudský organizmus. Rovnako nebol zistený žiadny genotoxický alebo mutagénny potenciál [16].

5. Aplikačné možnosti fullerénov

Vďaka svojej jedinečnej štruktúre a pozoruhodným vlastnostiam, sú fullerény stále v popredí záujmu materiálových inžinierov, fyzikov, chemikov, či biológov. Napr. nanorúrky môžu byť použité ako hroty v mikroskopii AFM (Atomic Force Microscopy) alebo STM (Scanning Tunneling Microscopy) na dosiahnutie lepšieho rozlíšenia v oblasti nanoškály. V elektrónovej mikroskopii sa dá využiť ako „field emission“ zdroj elektrónov. Fullerény a kvázifullerény môžu byť použité na povlakovanie rôznych materiálov. Takto sa využívajú na prípravu piezoelektrických kryštálov chemických senzorov organických látok, pre svoju reaktivitu s organickými látkami. Takýto senzor sa dá použiť na detekciu molekúl metanolu, etanolu, propanolu, butanolu, Ďalej je to veľké využitie v mikro a nanoelektronike (solárne články a batérie, vodivostné spoje, fotodetektory, tranzistory, supravodiče). Široké využitie majú vo farmakológii a biológii. Fullerény a ich deriváty sú silné antioxidanty, ľahko reagujú s voľnými radikálmi, ktoré poškadzujú bunky organizmu. Bolo dokázané, že v porovnaní s vitamínom E, sú fullerény až 100 krát účinnejším antioxidantom. V neurológii sa využívajú napr. na spomaľovanie procesov poškadzujúcich mozog (Alzheimerová alebo Lou Gehrigová choroba), alebo ako liečivo na arterosklerózu. Vyvíjané sú fullerénové nosiče antivírusových proteáz,

napr. anti – HIV proteáza. Vyvíjajú sa nové fullerénové antibiotiká, pretože fullerény reagujú aj s rezistentnými baktériami a narúšajú ich vnútornú stavbu. Podobný účinok fullerénu sa predpokladá aj voči rakovinovým bunkám. Isté možnosti sa ukazujú aj v oblasti dermatológie. Nesmierne využitie je rovnako aj v materiálovom inžinierstve, kde sa využíva hlavne vysoká pevnosť a tvrdosť fullerénov na prípravu nových kompozitných materiálov. Do budúcnosti sa plánuje využitie aj čistých fullerénových „bulk“ materiálov na rôzne stavebné konštrukcie (známy je zámer NASA postaviť vesmírny výťah z fullerénu), alebo ako súčasť pancierovania (nepriestresné vesty). Aplikačné možnosti fullerénov a kvázifullerénov sú široké a ešte ani z ďaleka nie sú využité. Neustále sa pracuje na tom, aby fullerénové materiály prerástli z nanosveta do makrosveta.

Použitá literatúra

- [1] GODLY E. W., TAYLOR R.: *Nomenclature and terminology of fullerenes: A preliminary survey*. In *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 69, No.7, 1997, pp. 1411 – 1434.
- [2] HOUSECROFT C. E., CONSTABLE E. C.: *Chemistry: An integrated approach*. Longman, Hong Kong, 1997, ISBN 0 582 25342 X.
- [3] WULFSBERG G.: *Inorganic chemistry*. University Science Books, Sausalito, USA – CA, 2000, ISBN 1-891389-01-7.
- [4] SCHWARZ J. A. et al.: *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 2, CRC Press, 2004, ISBN 978-0-8247-5048-0.
- [5] STEPHENS P. W. et al.: *Physics and Chemistry of Fullerenes*. World Scientific Pub., 1994, ISBN 978-9-8102-1117-2

- [6] ORIŇÁKOVÁ R.: *Úvod do chémie materiálov*. Vysokoškolské učebné texty prírodovedeckej fakulty UPJŠ, Košice, 2006, ISBN 80-7097-650-0.
- [7] ANDREONI W. et al.: *The physics of fullerene – based and fullerene – related materials*. Kluwer Academic Publisher, 2000, ISBN 978-0-7923-6234-0.
- [8] OXTOBY D. W., NACHTRIEB N. H.: *Principles of Modern Chemistry*. 3rd edition, Saunders College Publishing, USA, 1996, ISBN 0-03-005904-6.
- [9] <http://buckyusa.com/>
- [10] <http://www.theregister.co.uk>
- [11] <http://sesres.com/FullerenesPrices.asp>
- [12] <http://www.infoedge.com/samples>
- [13] HIRSCH A., BRETTREICH M.: *Fullerenes. Chemistry and reactions*. Wiley-Vch, 2005, ISBN 978-3-527-30820-0.
- [14] BOHME D. K.: *Gas – phase surface chemistry of neutral and positively – charged fullerenes*. In *Proc. of Chemistry and Physics of Fullerenes and Carbon Nanomaterials*. Toronto, Canada, May 14-18, 2000, ISBN 978-1-5667-7277-8, pp. 72 – 81.
- [15] MATSUBARA M., MASSOBRIO C.: *An extensive study of the prototypical highly silicon doped heterofullerenes C₃₀Si₃₀*. In *Proc. of the 10th European Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics Held at Carthage*. Tunisia, in September 2005, ISBN 978-1-4020-5459-4, pp. 262 – 270.
- [16] <http://visualwikipedia.com>
- [17] <http://terpconnect.umd.edu>