

## О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ НАНОЧАСТИЦ В ШУНГИТАХ

© Н.И.Алексеев, Д.В.Афанасьев, Б.О.Бодягин,  
А.К.Сироткин, Н.А.Чарыков, О.В.Арапов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
ЗАО «Инновации ленинградских институтов и предприятий», Санкт-Петербург  
Институт гриппа РАМН, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 27 апреля 2006 г.

*Предложен механизм образования фуллероидных наночастиц в шунгитах, соответствующий основным структурным закономерностям этих частиц (полость, не заполненная ничем, кроме следов воды, отсутствие нанокластеров катализатора, и ряд других).*

Природный минерал шунгит является исключительно интересным объектом с точки зрения как нанотехнологической науки, так и приложений. Часть этих приложений, например водоочистка, известна по крайней мере 300 лет, другие (например, заменитель кокса или добавка к строительным материалам) разрабатываются в настоящее время [1, 2], третьи находятся в стадии исследования [3].

Для науки о фуллеренах и углеродных нанотрубках (УНТ) шунгит важен как единственный природный материал, содержащий фуллероидные частицы типа многослойных фуллеренов и, возможно, истинные фуллерены. Данные о присутствии истинных фуллеренов противоречивы. Первые обнадеживающие результаты в экспериментах по масс-спектрометрии [4] были опровергнуты результатами экстракции с использованием традиционных органических растворителей, однако в основе такого типа работ лежало представление о молекулярном характере связи фуллеренов в шунгитах. В настоящее время изучаются ковалентные и донорно-акцепторные соединения фуллеренов, полученные в результате их взаимодействия с нуклеофильными молекулами. Получила распространение точка зрения, что именно химический характер связей фуллеренов в шунгитах и затрудняет их регистрацию [5].

В отличие от фуллеренов существование фуллероидных частиц в виде многослойных глобул, нанотрубок, нанобаррелей, нанолуковиц с внутренней полостью не вызывает сомнения и многократно наблюдалось [6,7]. Как и углерод шунгитов в целом, фуллероидные структуры жестко связаны с алюмосиликатной матрицей [7]: обе фазы равномерно присутствуют даже в частице образца, полученной в результате микрометрового размола. Наряду с некристаллическим углеродом и алюмосиликатами в шунгите присутствует небольшое количество битумного органического материала.

По содержанию углерода наиболее богатым (до 90%) является шунгит-I [8], однако его цена достаточно высокая, а объем месторождений крайне ограничен. Более перспективен, по-видимому, шунгит-III с содержанием углерода 30–40% [8, 9] (остальные 60–70% составляют главным образом алюмосиликаты). Общие ресурсы шунгитовых пород Онежского бассейна превышают 1 млрд т, а разведанные запасы наиболее крупного Зажогинского месторождения составляют около 150 млн т.

Типичные электронные фотографии наноструктур шунгита-III получены после химического выделения углеродной составляющей (полученный материал был назван MNS – modified nanoshungite). Последовательность операций очистки от минеральной компоненты описана в работе [10]. Анализ образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100S (JEOL, Япония) при увеличении  $(10-100) \cdot 10^3$ . На рис.1 показано одно из компактных скоплений наночастиц, неравномерно распределенных по объему материала. Видна полостная двусторонне закрытая многослойная УНТ с большим числом слоев, диаметром канала примерно 3 нм, внешним диаметром 20 нм и длиной около 0.2 мкм, а также полостные нанобаррели и неполостные нанолуковицы. Все наноструктуры явно отделены от силикатной матрицы.

Морфология углерода, заполняющего пространство между глобулами в нерасщепленном шунгите, неясна. В литературе о шунгитах он характеризуется как углеродный материал, не поддающийся графитизации до самых высоких температур [7, 8].

Задача построения модели образования фуллероидных частиц (ФЧ) в шунгитах очевидным образом уже глобальной геологической задачи образования шунгитовых пород. Модель, предлагаемая ниже, представляет собой скорее альтернативную трактовку механизма образования ФЧ (или глобул), не опи-

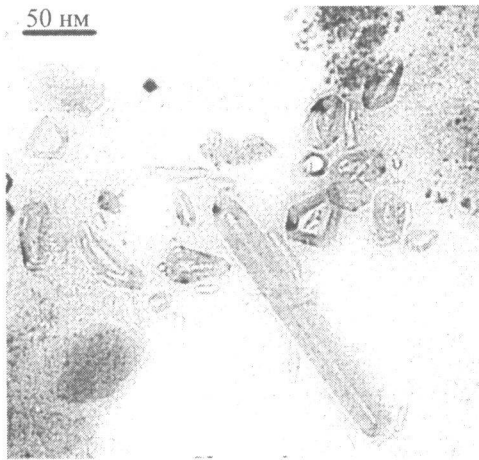


Рис. 1. Туннельная электронная фотография (ТЕМ) химически модифицированного шунгита-III.

рающуюся на представление об органическом характере исходного углерода.

В данный момент существуют две гипотезы образования шунгитов – биогенная и абиогенная [8, 9]. При фундаментальном отличии они едины в том, что глобулярная структура вещества, свойственная шунгитам, обусловлена наличием в доисторическом углеродном веществе длинных полимерных молекул с гибкими линейными участками. Под действием внутримолекулярных сил эти молекулы способны сворачиваться в клубки, которые затем превращаются в глобулы. Движущей силой сворачивания является стремление молекул минимизировать свободную энергию поверхности, обусловленную «торчащими» активными группами [11, 12]. По большому счету, разница между биогенной и абиогенной гипотезами состоит лишь в характере углерода, который в обоих случаях предполагается органическим. В биогенной гипотезе в качестве органического вещества выступают в разных трактовках сине-зеленые водоросли, нафтоиды или смолисто-битумные вещества. В абиогенной гипотезе тип углеводородов в органосиликатных комплексах также может быть различным. Общим является то, что эти комплексы постепенно замещают силикатные и алюмосиликатные породы, образованные ранее. Особняком стоит модель образования ФЧ по механизму, аналогичному образованию сажевых частиц в пламенном синтезе фуллеренов через окисление метана [13].

Факт возникновения глобул при карбонизации некоторых органических веществ твердо установлен задолго до появления науки о нанотрубках. Глобулы наблюдали, например, в стеклоуглеводах [11]. Исходными продуктами в таком случае могут выступать соединения типа поливиниловых спиртов или фенолформальдегидных смол. Позже процессы карбонизации специально подобранных органических веществ были применены и при синтезе УНТ [14]. Су-

щественно, однако, что в данном случае для синтеза углеродных материалов используются весьма определенные условия в отсутствие алюмосиликатов. Поэтому в отсутствие реальных модельных экспериментов с веществом, близким к шунгитовому, имеют право на существование версии рождения фуллероидных частиц, вообще не апеллирующие к предположению об органическом характере исходного углерода.

При формулировке гипотетического механизма образования ФЧ шунгита существенным является ряд особенностей морфологии, отличающих эти частицы шунгитов от наночастиц, получаемых при химическом и дуговом синтезе.

1. Частицы имеют полость, не заполненную ничем, кроме, возможно, воды или ее следов.
2. Нет явных нанокластеров металла, закапсулированных внутри фуллероидных слоев.
3. Фуллероидные слои вокруг наночастиц могут иметь топологические разрывы, т.е. поверхность, как правило, не является фуллереновой в строгом смысле слова.
4. Фуллереновые частицы существуют как в шунгите-III с содержанием алюмосиликатов около 60%, так и в шунгите-I, где содержание алюмосиликатов может не превышать нескольких процентов.

Исходя из общих геологических представлений о магме [15] и учитывая типичный химический состав шунгита, в качестве исходного объекта рассуждений можно положить комбинацию основных компонентов углерод–алюмосиликат–вода, если представить себе следующую последовательность событий. Углерод, расплавленный в алюмосиликатной породе, поднимается из недр Земли и охлаждается. Расплав содержит также некоторое количество полностью растворенной в нем воды. При постепенном снижении давления и температуры до некоторого значения  $T_{\text{кип}}$  наступает пересыщение расплава водой, которая выделяется в толще этого расплава в виде пузырьков (агрегатное состояние при температурах порядка 1000°C может быть лишь парообразным, так как критическая точка воды соответствует давлению около 200 ат и температуре около 300°C). Температуры, интересные для синтеза наноструктур, лежат заметно выше 300°C, поэтому в течение всего процесса их синтеза воду можно считать паром, даже если впоследствии при дальнейшем охлаждении у этого пара и есть возможность сконденсироваться.

В результате еще большего снижения температуры происходит разделение компонентов расплава, так как растворимость углерода в  $\text{SiO}_2$  достигает своего предельного значения. Этот процесс приводит к пересыщению расплава углеродом, который выделяется

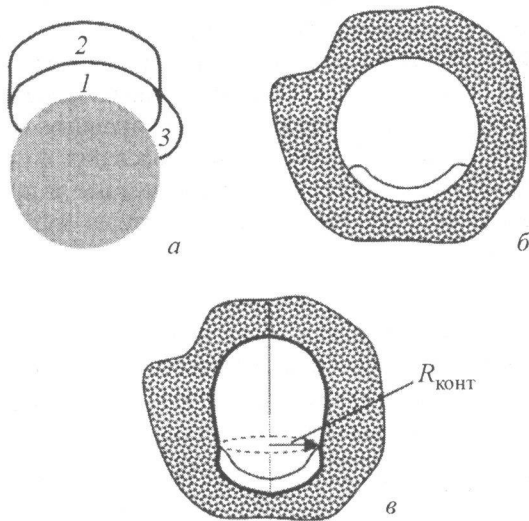


Рис. 2. Зародыш УНТ на поверхности каталитической нанокапли (1), порождаемый им зародыш УНТ (2) и дальнейшее распространение островка по поверхности (3) (а); фуллероидный островок на внутренней поверхности нанопузырька в предположении недеформируемой поверхности (б); фуллероидный островок на внутренней поверхности нанопузырька (жидкой поверхности расплава) (в).

при температуре разделения Траздел. Граница пузырька становится при этом естественным местом выделения углерода из расплава в виде твердой фазы. Форма зародыша при выделении углерода аналогична островку фуллероидной поверхности на поверхности каталитической частицы (КЧ) (или нанокапли) [16, 17] (рис. 2, а). Как показано в работе [17], в случае нанокапли выделение островка (рис. 2, а, поверхность 1) не обязательно приводит к появлению нанотрубки. Если энергия  $A$  ван-дер-ваальсова взаимодействия атома катализатора с фуллероидной поверхностью велика, более выгодным, чем образование зародыша нанотрубки (рис. 2, а, поверхность 2), является капсулирование КЧ внутри этой поверхности (рис. 2, а, поверхность 3). Выделенность элементов группы железа (или группы палладия) как раз и связана с тем, что для них значение  $A$  минимально (рис.3), и фуллероидный островок сравнительно легко может отрываться от поверхности катализатора и превращаться в УНТ. Кроме того, для этих элементов оптимальным оказывается сочетание значения  $A$  с разностью энергий химической связи углерод-углерод  $E_{CC}$  в графите и углерод-атом расплава (металла)  $E_{M-C}$ . Эта разность и определяет возможность выделения атома углерода из расплава и встраивание его в фуллероидную поверхность. Для других элементов (например, кремния) величина  $A$  существенно выше (рис. 3), однако это не препятствует зарождению островка, если не иметь в виду дальнейший отрыв такого островка от расплава. Кроме того, если  $E_{M-C}$  несколько больше  $E_{CC}$ , рост

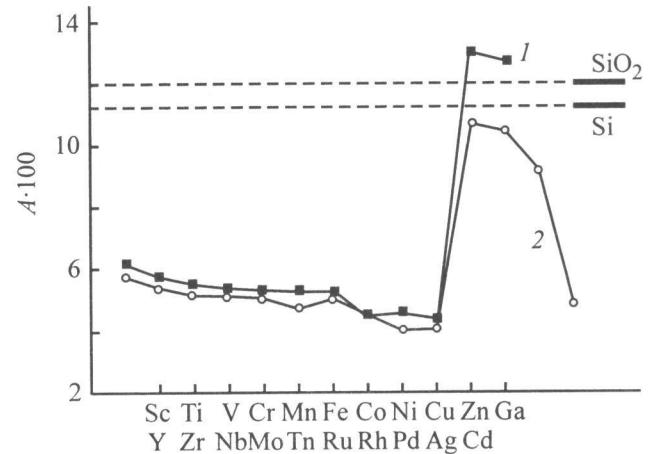


Рис. 3. Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия  $A$  (эВ) атомов первого и второго полного периодов с графеновой плоскостью.

Период: 1 – четвертый, 2 – пятый.

Штриховые линии – энергии взаимодействия кремния и оксида кремния  $SiO_2$  с графеновой плоскостью.

периметра островка и его расширение энергетически выгодны. Для кремния энергия  $E_{M-C} \approx E_{Si-C}$ , оцененная полуэмпирическим методом квантовой химии РМ3, составляет  $E_{Si-C} \approx 12$  эВ, в то время как  $E_{CC} \approx 6.5$  эВ.

Для того чтобы описанная последовательность событий могла реализоваться, необходимы следующие условия. Необходимо, чтобы разделение фаз твердый углерод–расплава происходило до отвердевания расплава как целого, т.е. выполнялись условия  $T_{кип} > T_{раздел} > T_{отверд}$  (где  $T_{отверд}$  – температура отвердевания). Необходимо, кроме того, чтобы снижение содержания углерода в расплаве шло по линии выделения твердой углеродной фазы, а не возгонки лишнего углерода в виде CO.

Фазовая диаграмма системы вода– $SiO_2$  рассмотрена в работе [18]. Ее характер показан на рис. 4 при давлении 1 ат. Видно, что при содержании воды  $s \geq (6-7) \text{ мас}\%$  и температуре  $T \geq 1200^\circ\text{C}$  из расплава начинают выделяться пузырьки пара, причем эта картина наблюдается по крайней мере до  $2000^\circ\text{C}$ . Модификации кристаллической фазы, в которой преобразуется  $SiO_2$  при охлаждении до  $1200-1000^\circ\text{C}$  (в зависимости от давления), могут быть различными – кварц, тридимит, кристобалит. При давлении выше 2 ат расплав отвердевает только как кварц, однако на поведение в области высоких температур давление серьезного влияния не оказывает.

Интервал условий, в котором конденсированными фазами являются именно  $SiO_2$  и C, определен в работе [19]. Схематические фазовые диаграммы системы Si–O–C построены в осях  $\lg P_{SiO}/P_{CO}-T$ , где оксиды SiO и CO – компоненты, постоянно присутст-

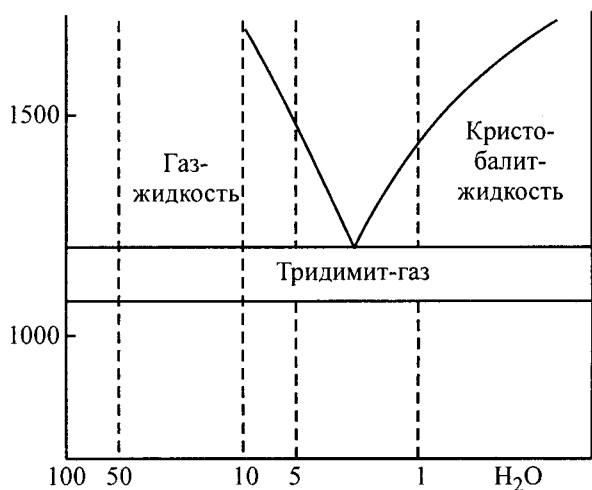


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы (мас%) вода–расплав SiO<sub>2</sub> [18] при давлении 1 ат.

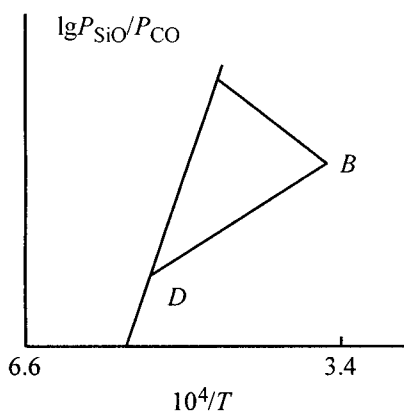


Рис. 5. Характерный вид равновесных диаграмм состояния Si–C–O [19].  
T – температура (К).

вующие в газовой фазе. Характерный вид диаграммы показан на рис. 5 и зависит от общего давления. Левее точки D конденсированными фазами действительно являются именно SiO<sub>2</sub> и C, правее точки D (вдоль линии DB) в системе появляется карбидная фаза SiC. С учетом приведенных в работе [19] графиков при давлениях 0.1, 1.0, 10 ат зависимость lg P<sub>SiO</sub>/P<sub>CO</sub> от P (ат) и T (К) левее точки D может быть представлена примерно как

$$\lg \frac{P_{SiO}}{P_{CO}} = -3.08 \frac{10^4}{T} + 14.864 - 1.702 \lg P, \quad (1)$$

а значение температуры в точке D

$$T = \frac{10^4}{5.4 - 0.621 \lg P}. \quad (2)$$

Если судить по тому, что в шунгитах не обнаружено следов карбида, эволюция расплава действительно протекает левее точки D. Исходя из уравнения (1) уровень температуры, при котором начинается за-

метное снижение растворимости углерода, не менее 1700 К. Ниже этой температуры газовая фаза должна становиться практически чисто углеродной, и это могло происходить за счет более быстрого испарения углерода по сравнению с кремнием (в форме SiO), которое сопровождается выходом «лишнего» углерода из расплава. Фактически выражение (1) предполагает газовую фазу, не ограниченную совокупным объемом пузырьков, и отсутствие водяного пара. При наличии водяного пара внутри пузырька выход углерода затруднен, и он должен конденсироваться в твердой фазе.

Таким образом, роль воды оказывается двойной. Упругость водяных паров способствует выделению твердой фазы углерода. Одновременно вода как компонент флюидно-силикатного расплава снижает температуру отвердевания [15]. Так, известно, что в отсутствие летучих компонентов – флюидов алюмосиликатные шлаки имеют температуру отвердевания около 1500°C. При значительном содержании воды температура отвердевания снижается до 1100–1200°C, и ситуация  $T_{кип} > T_{раздел} > T_{отверд}$  выглядит вполне возможной.

Сопоставление энергий активаций реакции восстановления оксида кремния углеродом и реакции выделения фуллероидного островка, к сожалению, трудно провести с достаточной точностью. В последнем случае изменение свободной энергии системы островок–пузырек–расплав можно оценить выражением [17]

$$\Delta G_g = m(\beta + 6\Delta E_{SiO_2-C}) - g(wT + A), \quad (3)$$

где  $m$  и  $g=6m(m+2)$  – числа колец пентагональных ячеек – пентагонов и гексагональных ячеек – гексагонов (если считать форму границы островка близкой к окружности и определять его размер числом колец многоугольников вокруг центрального гексагона) и число атомов в островке; слагаемое  $\beta m$  учитывает сфероидальные участки поверхности УНТ и искажение валентных углов при подгибе островка к поверхности наночапели,  $\beta = \alpha_{НТ} \pi \Psi / 3$ ,  $\alpha_{НТ} \approx 1$  эВ – энергия искажения, приходящаяся на один ярус гексагонов в трубчатой части нанотрубки,  $\Psi$  – отношение ширины кольца гексагонов к длине С–С-связи,  $a \approx 1.5$  А.

При  $\Omega = \beta - 12(wT + A) + 6\Delta E_{SiO_2-C} < 0$  функция  $\Delta G_g$  монотонно убывает при любом размере островка. Это не означает, очевидно, что островки возникают безбарьерно. Соотношения типа (3) отвечают сглаженной кривой  $\Delta G_g$ , когда игнорируются локальные максимумы, связанные с началом заполнения следующего кольца гексагонов (рис. 6). Так как рост выступа начинается с разрыва связи радикал–металл с энергией  $E_{SiO_2-C}$  (качественно вид кривой  $\Delta G_g$  по-

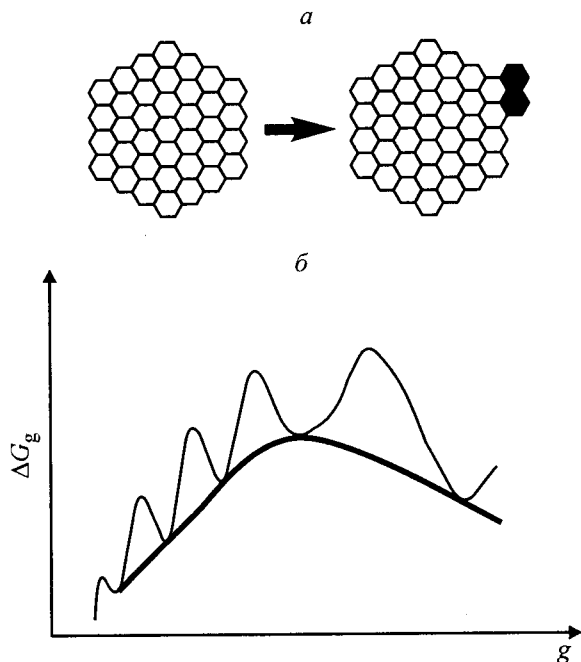


Рис. 6. Начальный этап формирования следующего кольца гексагонов в островке (а) и осциллирующий вид истинной кривой изменения энергии Гиббса  $\Delta G_g$  как функция числа атомов в островке  $d$  (б).

казан на рис. 6), учет таких локальных максимумов соответствует добавке вида  $\gamma E_{\text{SiO}_2-\text{C}}$  в выражении для общего максимума  $(\Delta G_g)_{\text{макс}}$  ( $0 < \gamma < 1$  – свободный параметр). При  $\Omega < 0$  этот максимум составляет величину порядка

$$(\Delta G_g)_{\text{макс}} = \gamma E_{\text{M-C}}. \quad (4)$$

Очевидно, что при  $\Omega < 0$  нужно анализировать зарождение островка самого малого размера (например, из одного гексагона), когда выражение (3) неприменимо. О барьере активации при зарождении такого островка можно сказать лишь, что это величина порядка  $\gamma E_{\text{SiO}_2-\text{C}}$ . Вряд ли она значительно превосходит энергию активации реакции типа  $\text{SiO}_2 + \text{C}_{(\text{sol})} = \text{SiO} + \text{CO}$ .

При рассмотрении механизма зарождения фуллероидных островков на внутренней поверхности нанопузырька существенно, что островок может эффективно расширяться по поверхности и при отсутствии каталитических атомов. Ситуация зарождения УНТ отчасти аналогична тогда росту УНТ катодного депозита, наблюдаемому при дуговом производстве фуллеренов [20]. Зародышем УНТ при этом могут быть молекулы фуллерена. При осаждении на боковую поверхность катода (с температурой около 1300 К) возможно частичное разрушение этих молекул. Сохранившаяся часть фуллерена легко может стать зародышем УНТ, так как отрыв центральной ее части от поверхности катода, связанный с преодолением хотя бы ван-дер-ваальсовых сил, не тре-

буется. Близкий по сути механизм, даже если и не связанный с фуллеренами, может реализоваться и при электрохимическом выращивании УНТ без катализатора [21].

Аргументом в пользу несущественности влияния металлического катализатора на образование ФЧ в шунгите является отсутствие макрочастиц катализатора на электронных фотографиях. Роль металла как катализатора роста УНТ на атомарном уровне рассматривалась пока лишь гипотетически [22–24] и в экспериментах не подтверждена. Поэтому истинную форму металла, способного быть катализатором образования ФЧ, предложить весьма сложно.

Еще одним условием, необходимым при выделении твердой углеродной фазы в виде островка, является наличие атомарного углерода в расплаве. При  $\Delta \lg f_{\text{O}_2} \sim (2-3)$  ( $f$  – фугитивность) углерод растворяется именно в атомарной форме (хотя в расплаве присутствуют лишь незначительные количества как карбонат-ионов, так и «силицидного» углерода, связанного с Si-связями Si-C) – [25]. В этих же условиях и неизбежно присутствующий водород существует преимущественно в виде воды. При  $\Delta \lg f_{\text{O}_2} \sim (4-6)$  ситуация меняется принципиально (растворенный углерод формирует в расплаве связь C-H, типичную для алканов, например  $\text{CH}_4$ ). Для применимости модели необходимо, чтобы реализовался именно первый случай.

Таким образом, модель зарождения фуллероидного островка на внутренней поверхности пузырька выглядит непротиворечивой. Можно предположить следующие закономерности зарождения и роста такого островка.

1. Могут возникать фуллероидные поверхности весьма разнообразной формы. Это связано с тем, что при расширении островка общая поверхностная энергия определяется по крайней мере двумя факторами: поверхностной энергией пузырька и напряжением подгиба островка к поверхности расплава. Последний множитель определяется тем, что область подгиба представляет собой главным образом гексагональные ячейки с сильно искаженными валентными углами. Количество пентагональных ячеек, способных снизить напряжение, может быть лишь таким, чтобы при последующем встраивании пентагона в поверхность общая кривизна отвечала кривизне поверхности расплава. Стремление островка минимизировать напряжение подгиба к поверхности расплава может приводить к постепенной деформации пузырька в форму неправильной гантели или в дальнейшем – в нанотрубку, наноконус или сплюснутую наночастицу. В общем случае должен минимизироваться функционал типа

$$\oint dS'_{\sigma} + (\alpha_{\text{НТ}}/6a)2\pi R_{\text{контур}},$$

где интеграл берется по свободной от островка поверхности,  $R_{\text{контур}}$  – радиус линии подгиба островка к поверхности расплава (рис. 2, в),  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе расплав–пар. Интеграл имеет порядок величины  $\pi\sigma R^2$ , второе слагаемое –  $2\pi(\alpha_{\text{HT}}/6\#1a)R$ . Таким образом, при  $R \leq \alpha_{\text{HT}}/3a\sigma$  общая поверхностная энергия слабо чувствует форму пузырька, и морфология ФЧ определяется условием минимальности напряжения подгиба островка. При  $\sigma \sim 200$  Эрг·см<sup>-2</sup> эта оценка дает  $R \sim 5$  нм, что несколько меньше размера наночастицы. Очевидно, однако, что и в рамках этого условия существует ряд возможных морфологий системы островок–граница расплава, мало различающихся по энергии и энтропии, и, кроме того, тяготеющих как к сферической, так и к ограниченной форме. Действительно, расширение островка вдоль поверхности границы с расплавом, как уже сказано выше, удобно представлять как увеличение не числа полигонов, а числа колец полигонов, в основном гексагонов, формирующихся одно за другим вокруг начальной области зарождения. Если частота появления пентагональных искажений в наружных кольцах отвечает кривизне нанопузырька, форма первой фуллереновой поверхности должна примерно соответствовать форме фуллерена с характерным размером, как у этого нанопузырька. Этот фуллерен должен быть очень большим – число атомов в фуллерене соотносится с его диаметром  $D_{\text{фуд}}$  приблизительно как  $N \sim 20 + 2(\pi/6 \cdot 3^{1/4} u^2)(D_{\text{фуд}}/a)^2$ , поэтому при диаметре пузырька около 15 нм  $N \sim 40\,000$ . Известно, что с ростом размера фуллерена его форма начинает тяготеть от сферической к ограниченной, поэтому даже в предположении совершенной фуллероидной поверхности в шунгите его форма должна быть скорее ограниченной, чем сферической.

2. В действительности фуллероидная поверхность шунгита не является совершенной и имеет топологические разрывы [7,8]. В рамках данной модели это связано с тем, что в задаче о полости, геометрически «обращенной» по отношению к задаче о нанокатле, локальное выделение углерода в какой-то точке полости не приводит к снижению пересыщения углеродом на противоположной стороне полости. Несколько островков могут начинать расти одновременно и при соединении между собой, строго говоря, совсем не обязаны сшиваться, особенно в условиях низкой температуры.

3. Фуллереновые частицы, растущие вокруг пузырьков, должны быть многослойными. Формирование последующих слоев происходит со стороны более внешних по отношению к нанопузырьку областей. Очевидно, что графитизация, инициируемая небольшим количеством локальных источников (пузырьков), приводит к появлению все более дефектных фуллероидных слоев. По мере удаления от исходной

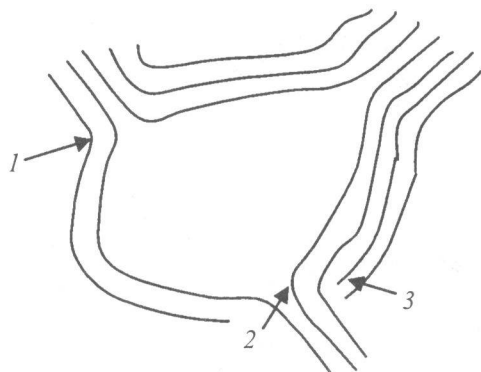


Рис. 7. Топологические разрывы формирующейся фуллероидной поверхности и зарождение структур типа пачек.

100 нм Sh-06

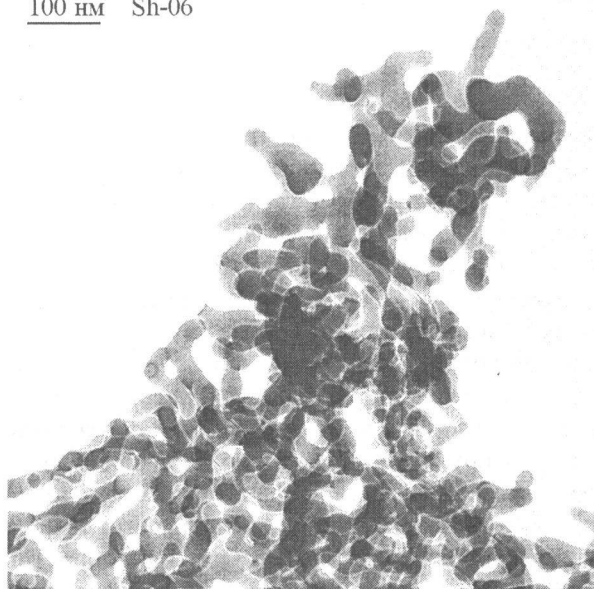


Рис. 8. ТЕМ фотография материала, полученного при виброкавитационном воздействии на шунгит-III, предварительно обработанный химически.

глобулы структура фуллероидных слоев все более изменяется и становится похожей на «пачкообразную». В рамках данной модели это связано с тем, что одновременный и независимый рост нескольких островков ведет к появлению фуллероидных поверхностей, резко развернутых по отношению друг к другу (например, области 1 и 2 на рис. 7). Для каждого следующего слоя, растущего на таком разломе, обрыв плоскости может оказаться термодинамически столь же выгодным, как и его искривление (рис. 7, область 3). Если один такой разрыв сформировался, нетрудно понять, что дальнейшие слои почти наверняка будут также расти. Возникает пачечная структура.

Представление о доминирующем характере пачек по отношению к фуллероидным слоям по мере удаления от глобул можно сопоставить с результатами

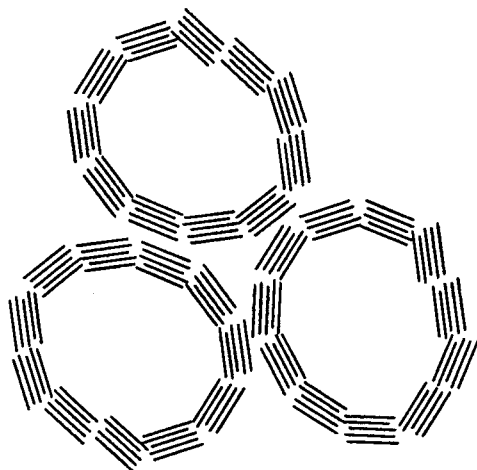


Рис. 9. Агрегация пачечных структур, разрушенных при виброкавитационной обработке, в новую нанопористую структуру.

экспериментов по виброкавитационному воздействию на шунгит [3]. Суть воздействия состоит в помещении химически обработанного шунгита в поле стоячей звуковой волны весьма небольшой мощности (около 60 Вт на объем ванны около 0.5 л) в воде. Поле создавалось пластинами, колеблющимися со звуковой частотой в противофазе друг с другом. Общее время воздействия составляло 2.5 ч. Полученная взвесь отстаивалась, и далее анализировали обе фракции: как осевшую на дно емкости с суспензией, так и флотирующую – всплывшую на поверхность. В результате воздействия формируются макрочастицы двух типов: той же морфологии, что и исходный материал, и специфический нанопористый углерод с множественными глобулами, совершенно непохожий на него. Характерные электронные фотографии одной из двух несколько отличных друг от друга морфологий такого нанопористого углерода показаны на рис. 8. Структура состоит из многочисленных нанопор размером 5–20 нм и коротких червеобразных отростков размером 30–100 нм.

Для возникновения таких структур можно предположить следующий механизм. В ходе виброкавитационного воздействия часть графитизированных пачек, не скрепленных алумосиликатной матрицей (результат химического вытравливания алумосиликатов), «вываливается» в водную дисперсию. По отношению к другой аналогичной пачке она ведет себя как специфический «квадруполь»: в процессе коагуляции энергия взаимодействия, связанная с оборванными краями графитовых пачек, стремится уменьшиться, если пачки выстраиваются «стык в стык» (рис. 9). Тенденция уменьшить поверхностную энергию вновь образованной структуры приводит к образованию глобулы.

## Выводы

1. Возможна интерпретация образования фуллероидных частиц в шунгитах, полностью аналогичная образованию фуллероидных структур на поверхности наночастиц металлического катализатора, пересыщенных углеродом.
2. Согласно модели фуллероидные частицы возникают в результате выделения углерода из алумосиликатного расплава, пересыщаемого углеродом в процессе охлаждения.
3. Естественной поверхностью выделения островков фуллероидной поверхности является внутренняя поверхность пузырьков водяного пара, выделяющегося из того же расплава при более высокой температуре (1500–1800°C).
4. Естественным структурным мотивом, возникающим при выделении углерода из расплава, являются графитизированные пачки с оборванными графеновыми слоями. Эти пачки могут освобождаться при химическом разрушении алумосиликатной матрицы и последующей виброкавитационной обработке водой.
5. Водная дисперсия таких графитизированных пачек является эффективной средой при зарождении нанопористого углеродного материала.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (Проект № 2769) и при финансовой поддержке федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы» (Государственный контракт № 02.467.11.7005 от 23 мая 2005 г.).

## Список литературы

- [1] Rozhkova N.N. // *Prospectives of Fullerene Technology* / Ed. By E.Osawa. Kluwer Acad. Publ., 2002. P. 231–237.
- [2] Grigorieva I.N., Rozhkova N.N. // *J. Appl. Chem.* 2000. V. 73. N 4. P. 600–606.
- [3] Алексеев Н.И., Бодягин Б.О., Куденко В.В. и др. // *ЖПХ.* 2006. Т. 79. № 9. С.1439–1443.
- [4] Hettich R.L., Buseck P.R. // *Carbon.* 1996. V. 34. N 5. P. 685–687.
- [5] Rozhkova N.N. // *Carbon-2002. Int. Conf. Sept., 15–19, 2002, Beijing, China. Program and Short. Ext.abstr.* 81 (CD).
- [6] Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevsky V.V. // *Mol. Mat.* 1996. V. 8. P.107–110.
- [7] Ковалевский В.В. // *Журн. неорган. материалов.* 1994. Т. 39. С. 28–32.
- [8] Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР, 1984. 231 с.

- [9] Михайлов В.П. Углеродсодержащие формации в геологической истории. Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР, 1998, 203 с.
- [10] Чарыков Н.А., Алексеев Н.И., Арапов О.В. и др. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 6. С. 865–870.
- [11] Виргильев Ю.С., Куроленин Е.И. // Сб. науч. тр. НИИ-графита. М., 1991. С. 60–66.
- [12] Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Metallurgy, 1978. 208 с.
- [13] Березкин И.И. // Геохимия. 2003. № 3. С. 253–260.
- [14] Hulicova D., Sato F., Okabe K. et al. // Carbon. 2001. V. 39. N9. P.1438–1442.
- [15] Короновский Н.В., Якушова А.Ф. Основы геологии. М.: МГУ, 2004. 223 с.
- [16] Бутенко Ю.В., Кузнецов В.Л., Усольцева А.Л. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 5. С. 791–800.
- [17] Алексеев Н.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 9. С.63–71.
- [18] Торопов И.А., Борзаковский В.П., Лапин В.В. Диаграммы состояния силикатных систем: Справ. Т. 3. Тройные системы. Л.:Наука, 1972. 448 с.
- [19] Рябчиков И.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1966. № 2. С. 14–19.
- [20] Harris P.J.E., Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L. // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1994. V. 90. P. 2799–2803.
- [21] Алексеев Н.И., Половцев С.В., Чарыков Н.А. // ЖТФ. 2006. Т. 76. № 3. С. 57–63.
- [22] Kiang C.H., Goddard W. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. N 14. P. 2515–2520.
- [23] Lee Y.H., Kim S.G., Tomanek D. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P.536–541.
- [24] Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А. // ЖТФ. Т.75. № 11. С. 112–119.
- [25] Кадик А.А., Литвин Ю.А., Колташев В.В. и др. // Геохимия. 2006. № 1. С.38–53.
-