

К ВОПРОСУ ОБ ОСНОВНОМ СТРУКТУРНОМ ЭЛЕМЕНТЕ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

Н. Н. Рожкова¹, А. В. Грибанов²

¹ Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; rozhkova@krc.karelia.ru

² ИВС РАН, Санкт-Петербург; alex@ag3446.spb.edu

Шунгитовые породы являются объектом научного исследования более двух столетий, тем не менее остаются нерешенными «загадки» древнейшего природного углерода: его происхождение, источник активности углерода в различных физико-химических процессах и условия сохранения этой активности в течение 2 млрд лет [1–3]. Очевидно, что эффективность широкого применения шунгитовых пород напрямую зависит от решения этих вопросов, прежде всего это касается определения источника активности шунгитового углерода (ШУ).

Причину высокой активности ШУ до недавнего времени связывали с глобулами (<6 нм), проявляющими признаки фуллереноподобных структур [4]. Агрегация глобулярных элементов с образованием прочных кластеров снижает активность ШУ, тогда как их дезагрегация сопровождается ростом активности углерода и шунгитовых пород [5].

Наноразмерные формирование ШУ представляют собой слоистые структуры с расстоянием в 0,35 нм между графитоподобными плоскостями и рассматриваются как агрегированные гигантские фуллерены или многослойные фуллерены. Отдельные частицы размером десятки-сотни нанометров с глобулярной и полиэдрической формой были обнаружены с помощью ПЭМВ в порошке ШУ после сухого измельчения и термообработки [6]. Среди трехмерных закрытых структурных элементов ШУ (глобул) на изображениях ПЭМВ отмечены фрагменты оболочек или изогнутые графеновые пачки [7]. Пачки характеризовались размером 0,5–0,7 нм и толщиной 2–5 нм (5–14 слоев) [8]. Минимальный структурный элемент шунгитового углерода (~0,51 нм) описан также с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) [9]. «Ароматические кластеры» аналогичного размера ранее выявлены на стадии карбонизации углеродных материалов и охарактеризованы как основные структурные элементы (ОСЭ) углерода [10]. На основании данных МУРР нами высказано предположение, что два уровня структурной организации ШУ представляют собой комбинации из ОСЭ [11].

Два уровня структурной организации отвечают за двухуровневую пористость, описанную при изучении ШУ различных месторождений с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУНР) [12]. Первый уровень (характерный радиус частиц >100 нм) соответствует глобулярным агрега-

там ШУ, ранее описанным с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Более мелкие частицы (с характеристическим радиусом ~10 нм), соответствующие структурному уровню II, формируют открытые (доступные для D₂O) и закрытые (недоступные поглощаемым веществам) поры. Поры на уровне II обладают внутренней фрактальной структурой, образованной из частиц с размерами, лежащими за пределами разрешения МУНР, ~1 нм.

Первый этап формирования структуры ШУ (образование кластеров <10 нм) можно проследить при анализе условий образования кластеров фуллеренов в водных и бинарных растворителях, а также при кластеризации фуллеренсодержащей сажи (ФС).

Аналогичная шунгитовой глобулярная морфология была обнаружена на фуллереновых агрегатах, осажденных из водных и бинарных растворителей [13]. Однако из ШУ удается экстрагировать с применением методов коллоидной экстракции лишь следовые количества C₆₀ [14].

Согласно [15] размеры элементарных частиц в порошке фуллеренов и фуллеренсодержащей сажи составляют 0,45 и 0,6 нм, соответственно. Из них формируются кластеры диаметром 30–80 нм с фрактальной размерностью 1,8 для фуллерена и 1,6 – для фуллеренсодержащей сажи. Структура нанокластеров сажи неравновесна и существенно меняется под действием различных растворителей [16]. Помимо фуллеренов и углеродных частиц (ионов и атомов) продукты ФС содержат фрагменты фуллеренов. Сравнительный анализ структур элементарных, базовых единиц двух углеродных материалов (ФС и ШУ), возможно, позволит понять основу уникальных свойств обоих углеродов.

В сажах, осаждающихся при испарении графита (ФС) и шунгита, с помощью рентгеновской дифракции найдены идентичные структурные фрагменты, размер которых соответствует ОСЭ ШУ [17]. Этот факт подтверждается также характерными для ШУ массами в области 200 m/z, полученными на масс-спектрах шунгита I при лазерной десорбции (<10⁷ W/cm²) [18].

Исследования модификации структуры ШУ подтверждают ранее описанный размер ОСЭ и его роль как активного фрагмента ШУ. С использованием адсорбционных и структурных методов исследовали развитие пористости в ШУ, обработанном перегретым паром и озоном.

Микро- и мезопористость (2–50 нм) в ШУ преимущественно росла при активации паром, тогда как ультрамикropористость (характерный размер пор 0,4–0,7 нм) развивалась при озонировании [19].

Значительное количество воды (до 10 вес. %) инкапсулировано в ШУ, что сложно объяснить, принимая во внимание гидрофобность свойств поверхности углерода. Кроме того, ШУ легко можно перевести под действием ультразвука в водную дисперсию [20]. Сравнительное исследование водных дисперсий фуллеренов C_{60}/C_{70} , ФС, ШУ и графита показало, что можно получить устойчивые водные дисперсии фуллеренов, ФС и ШУ с использованием методики, приведенной в [14], тогда как водная дисперсия из графитового порошка, полученная в аналогичных условиях, оказывается неустойчивой [21].

Ранее отмечалась дифильность свойств поверхности ШУ, что позволяет одинаково хорошо совмещать порошкообразные шунгиты с полярными и неполярными средами [22]. Эта особенность ШУ также требует объяснения.

Мы предполагаем, что именно структурные элементы размером менее 1 нм, имеющие изогнутую форму «чашки», определяют полярность свойств ШУ и его взаимодействие с водой (рис. 1). Их подвижность объясняет метастабильность шунгитового углерода и широкий диапазон его физико-химических свойств.

Наши наблюдения согласуются с последними данными, описанными для фуллеренов и нанотрубок. Было показано, что деформированные, неплоские структуры, отличающие фуллерены и нанотрубки от графитов, предопределяют высокую реакционную способность фуллереновых структур [23]. Как минимум два типа адсорбированной воды обнаружено в однослойных нанотрубках: вода внутри нанотрубок и вода, адсорбированная на дефектах нанотрубок [24].

ЯМР высокого разрешения в твердой фазе – наиболее информативный метод для определения конфигурации локальных связей в углеродных материалах. В данной работе этот метод был использован для изучения структурных особенностей ШУ, прежде всего для характеристики его ОСЭ.

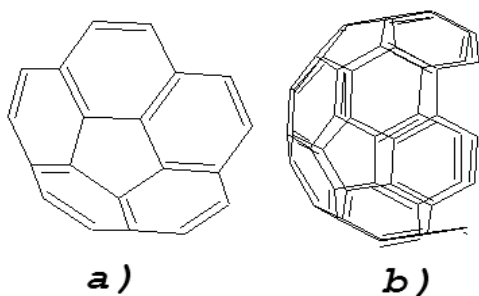


Рис. 1. Модели «чашек» ШУ в водной дисперсии (а) и порошке ШУ (б)

Экспериментальная часть. Водные дисперсии были приготовлены из порошка шунгита I м-я Шуньга (размер частиц <40 мкм) при ультразвуковой обработке, как описано в [14]. Исходная концентрация углеродных наночастиц в дисперсии после фильтрации и центрифугирования составляет 0,1 мг/мл. Далее дисперсию концентрировали на вакуумном испарителе, а затем досушивали на воздухе. Средний размер частиц, осажденных из концентрированных дисперсий ШУ и фуллерена, определен с помощью электронной микроскопии и составляет 10–100 нм [13].

ЯМР ^{13}C и 1H высокого разрешения в твердом теле были применены к исходным порошкам и высушенным дисперсиям ШУ. Спектры ЯМР были получены при комнатной температуре на спектрометре ЯМР “Bruker-500”.

Результаты и обсуждение. Спектр ЯМР ^{13}C высокого разрешения, полученный от исходного шунгитового порошка (рис. 2, а), является сложной суперпозицией множества линий, причем основными (применяя обычную деконволюцию) можно считать три линии: 140, 129 и 114 ppm. Спектр существенно изменился, когда ШУ был переведен в водную дисперсию и затем высушен (рис. 2, б). Наблюдается отчетливое смещение акцента (пика поглощения основной интенсивности) в высокопольную часть спектра. Проведенный ранее сравнительный анализ ЯМР спектров различных углеродных материалов, прежде всего структур с переходными sp_2 и sp_3 формами гибридизации: фуллеренов, ФС, графита и нанотрубок [25] – позволяет сделать некоторые выводы относительно базовой структуры ШУ. Химический сдвиг атомов углерода, рассчитанный для модельной структуры (рис. 1, а), показывает смещение в высокопольную часть спектра относительно линии плоского графита (128 ppm). Известно, что протоны в соседстве с углеродом оказывают экранирующий эффект на углеродное ядро. Использование методики кросс-поляризации в нашем эксперименте позволило оценить расстояние от атомов углерода в ОСЭ до атомов водорода, и оно составляет ~0,8 нм.

Достаточно широкий спектр ЯМР 1H в твердом теле, полученный от образца ШУ, высушенного из водной дисперсии (рис. 3), состоит из двух пиков, с основными пиками при 0,40 и 3,16 ppm, которые, очевидно, следует приписать молекулам воды, взаимодействующим с ШУ.

ОН-группы, привитые к фуллеренам, были обнаружены в фуллеролах при 1,2, 1,5 и 1,8 ppm. ОН-группы, участвующие в образовании водородных связей в молекуле воды, характеризуются устойчивым сигналом при 7 ppm. Низкопольный сдвиг сигнала от ОН-группы наблюдается в фуллеролах при 0,9 ppm и характеризует их гидрофильные свойства. Сдвиг ОН-сигналов был рассчитан для $C_{60}(OH)_2$ и $C_{60}(OH)_3$: 0,68 ppm и 2,65 ppm, соответственно (табл.) [26].

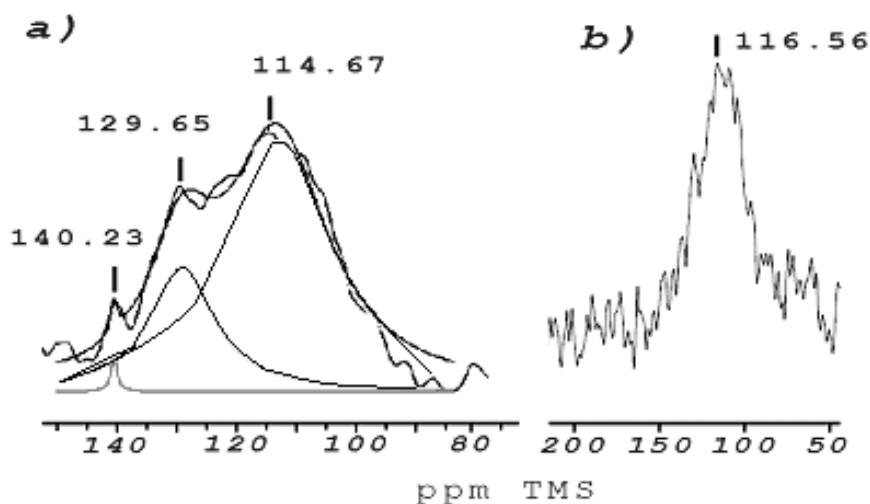


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле: исходного порошка шунгита (а) и ШУ, полученного высушиванием водной дисперсии (б)

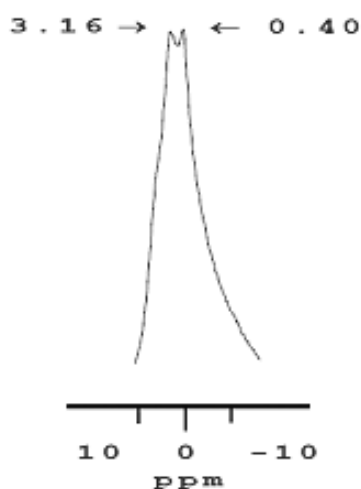


Рис. 3. ЯМР ^1H в твердом теле для образца ШУ, полученного высушиванием водной дисперсии, при частоте вращения образца 35 kHz

ЯМР ^1H фуллеролов $\text{C}_{60}(\text{OH})_x$

Тип фуллерола	$\delta_{\text{расч}}(^1\text{H}), \text{OH}, \text{ppm}$	
$\text{C}_{60}(\text{OH})_1$	1,20	5,55
$\text{C}_{60}(\text{OH})_2$	0,68	—
$\text{C}_{60}(\text{OH})_3$	2,65	5,27–6,06

Специфическое взаимодействие ШУ – вода в водных дисперсиях шунгита было исследовано с помощью метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля и метода ЭПР спиновых меток на замороженных дисперсиях. Результаты, полученные с помощью метода ЭПР, показали, что в слабо концентрированных водных растворах фуллеренов и наночастиц ШУ существуют как гидрофобные полости, заполненные водными кластерами (микрофазы воды) с тонкой структурой, так и полярные участки на поверхности, координирующие молекулы воды и образующие отдельные фазы.

Коэффициенты диффузии (D) и весовое соотношение составляющих фракций воды (p), рассчитанные из данных ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, составляют $D_{s1} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $p_1 = 0,06$ и $D_{s2} = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $p_2 = 0,94$. Первая компонента соответствует воде, связанной наночастицами ШУ, тогда как вторая – объемной воде. Время обмена между этими состояниями воды соответствует 5 мсек. [27]. Эти результаты в целом согласуются с наблюдаемыми на ШУ особенностями спектра ЯМР ^1H . Кажущаяся одинаковой интенсивность двух пиков в спектре высокого разрешения на самом деле таковой не является. Сложная форма линии, скорее, говорит о суперпозиции двух существенно различных по интенсивности сигналов. Конечно, требуется более детальное исследование наблюдаемого эффекта. Тем не менее предварительно можно полагать, что пик при 0,40 ppm связан с водными комплексами на ОСЭ, а второй пик – с адсорбированной объемной водой.

Выводы. Сравнение спектров ЯМР ^{13}C и ^1H высокого разрешения в твердом теле, полученных на высушенной водной дисперсии шунгита и фуллеренсодержащей саже, подтвердило предположение об идентичности их структурной составляющей.

Структурные элементы ШУ в форме чашечки размером 0,4–0,7 нм легко переходят в водную дисперсию, обеспечивая полярность, необходимую для образования комплексов с водой.

Основные структурные единицы ШУ благодаря своему размеру и кривизне поверхности играют важную роль при стабилизации углеродных наночастиц в воде и определяют специфическую дифильность свойств шунгитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (грант 2769) и Министерства экономики РК (№ 7-06).

1. Buseck P. R., Galdobina L. P., Kovalevski V. V. et al. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia // Canadian Mineralogist. 1997. V. 35, N 6. P. 1363–1378.
2. Rozhkova N. N. Role of Fullerene-like Structures in the Reactivity of Shungite Carbon as Used in New Materials with Advanced Properties // Perspectives of Fullerene Nanotechnology. Ed. E. Osawa. Dordrecht: Kluwer Academic Pub. 2002. P. 237–251.
3. Buseck P. R. Geological fullerenes: review and analysis // Earth and Planetary Science Letters. 2002. V. 203. P. 781–792.
4. Ковалевский В. В. Структура шунгитового углерода // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39, № 1. С. 31–35.
5. Rozhkova N. N. Activation of Fullerene-like Structures in Shungite Carbon // Program and Abstr. An International conference Carbon'02. Beijing, China. 2002. P. 81 (CD-extended abstract).
6. Zaidenberg A. Z., Rozhkova N. N., Kovalevski V. V. et al. Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon // Mol. Mat. 1996. V. 8. P. 107–110.
7. Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study // Carbon. 2001. V. 39, N 2. P. 243–256.
8. Jehlička J., Rouzaud J.-N. Glass-like carbon: new type of natural carbonaceous matter from Precambrian rocks // Carbon. 1992. V. 30. P. 1133–1134.
9. Rozhkova N. N., Golubev E. A., Siklitsky V. I., Baidakova M. V. Shungite as aggregates of carbon nanoparticles // Extended abstracts, Conference on carbon, Oviedo, 2003. P. 104–107 (CD).
10. Bonnamy S., Rouxhey P. G., Oberlin A. Colloidal aspects of primary carbonization // Extended abstracts, Intern Symp. of Carbon. Tokyo, 1998. P. 12–13.
11. Рожкова Н. Н., Голубев Е. А., Сиклицкий В. И., Байдикова М. В. Структурная организация шунгитового углерода // Фуллерены и фуллереноподобные структуры / Ред. П. А. Витязь и др. М., 2005. С. 100–107.
12. Avdeev M. V., Tropin T. V., Aksenov V. L. et al. Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering // Carbon. 2006. V. 44, N 9. P. 54–61.
13. Ковалевский В. В., Рожкова Н. Н. Электронномикроскопическое исследование наночастиц, осажденных из водных коллоидов фуллеренов и шунгитового углерода // Сб. тез. докл. 3-й междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М., 2004. С. 123.
14. Рожкова Н. Н., Андриевский Г. В. Фуллерены в шунгитовом углероде // Сб. науч. тр. / Ред. В. А. Пилипенко, Н. А. Поклонский. Минск, 2000. С. 63–68.
15. Горелик О. П., Дюжнев Г. А., Новиков Д. В. и др. Кластерная структура фуллереносодержащей сажи и порошка фуллеренов C60 // ЖТФ. 2000. Т. 70, вып. 11. С. 118–125.
16. Горелик О. П., Дюжнев Г. А., Новиков Д. В. и др. Структура фуллереносодержащей сажи на различных стадиях образования при электродуговом испарении графита // ЖТФ. 2002. Т. 72, вып. 10. С. 134–137.
17. Алешина Л. А., Подгорный В. Л., Стефанович Г. Б., Фофанов А. Д. Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда // ЖТФ. 2004. Т. 74, вып. 9. С. 43–46.
18. Hettich R. L., Buseck P. R. Concerning fullerenes in shungite // Carbon. 1996. V. 5. P. 685–687.
19. Горленко Л. Е., Емельянова Г. И., Тихонов Н. А. и др. Влияние низкотемпературного газофазного окисления шунгитов на их структуру и каталитическую активность // ЖФХ. 2005. Т. 79, № 8. С. 1400–1405.
20. Rozhkova N. N. Complex study of carbon nanoparticles in aqueous dispersions // The First International Nanocarbon Workshop. Hayama, Japan, 2005. P. 23–25.
21. Коробов М. В., Авраменко Н. В., Иванова Н. И. и др. Нанокластеры в водных дисперсиях фуллеренов и шунгитов // Сб. тез. докл. 3-й междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М., 2004. С. 126.
22. Рожкова Н. Н., Емельянова Г. И., Горленко Л. Е., Лунин В. И. Шунгитовый углерод и его модифицирование // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 5. С. 107–115.
23. Ellison M. D., Good A. P., Kinnaman C. S., Padgett N. E. Interaction of water with single-walled Carbon nanotubes: Reaction and adsorption // J. Phys. Chem. B, 2005. V. 109. P. 10640–10646.
24. Lin T., Zhang W.-D., Huang J., He Ch. A DFT study of the animation of Fullerenes and carbon nanotubes: reactivity and curvature // J. Phys. Chem. B, 2005. V. 109. P. 13755–13760.
25. Gribanov A. V., Mokeev M. V., Andreeva D. V. Design features of the Carbon nano Polymorphs seen by HR SS NMR // International Symp. “NMR in Condensed Matter”. S-Petersburg, 2005. P. 13.
26. Ratnikova O. V., Melenevskaya E. Yu., Amsharov K. Yu. et al. The new method for synthesis of Fullerenols based on radical reaction // Fullerenes, Nanotubes and carbon nanostructures. 2004. V. 12, N 11. 155.
27. Рожков С. П., Рожкова Н. Н., Волков В. И. Исследование особенностей гидратации фуллеренов и наноструктур шунгитового углерода методами магнитного резонанса // Материалы II Рос. совещ. «Органическая минералогия». Петрозаводск, 2005. С. 159–161.

ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОКЛАСТЕРОВ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

Н. Н. Рожкова¹, В. С. Рожкова¹, Г. И. Емельянова²,
Л. Е. Горленко², В. В. Лунин²

¹ Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; rozhkova@krc.karelia.ru

² Химический факультет МГУ, Москва; emgi@kge.msu.ru

Введение. Наночастицы (НЧ) углерода играют большую роль в биологических и геохимических процессах, влияют на экологическую обстановку,

являясь строительным материалом почв и осадков. Они также активно используются при производстве адсорбентов и фильтров для водоочистки и водо-