

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta dopravní

Czech Technical University in Prague, Faculty of Transportation Sciences

Ing. Jaromír Sodomka, CSc.

Fullereny – struktura, vlastnosti a perspektivy použití v dopravě

Fullerenes – Structure, Properties and Potentials Applications in Transportation Engineering

Summary

The aim of this presentation is to introduce the newly discovered modification of carbon structures called fullerenes and their derivatives. The unusual and startling properties of these materials are still the subject of interest in physics, chemistry and material sciences.

The method to fabricate large (*i.e.*, macroscopic) quantities of fullerene mixtures was described in the late 1990's. Since that time many laboratories have devoted to the investigation of the properties of C₆₀ (and higher fullerenes) as well as of their various compounds and derivatives such as fullerites, fullerides, tubulenes, onion-like carbons and metallofullerenes.

Up to this day more than a thousand papers concerning fullerenes and their derivatives have been published. A large number of experimental methods have been applied to investigate the physical, chemical, electrical and optical properties of these new carbon structures. The unique properties of these materials are expected to inevitably lead to many new products and applications in a wide range of fields such as in Nanotechnology. Most properties will lead to functional and multifunctional materials. Structural materials will make use namely of tubulenes or metallotubulenes as high strength fibers.

Today fullerene science and technologies have demonstrated to possess the technical feasibility to replace existing products in a growing multi-million market. The extent to which fullerenes will penetrate the commercial sector will vary from one application to another. In any case, the impact and growth of applications of these new structures is well secured for the near future.

Shrnutí

Cílem této přednášky je seznámit širší technickou veřejnost s nově objevenou modifikací uhlíku – fullerenu a jeho derivátů. Neobyčejné a překvapující vlastnosti fullerenu jsou stále ve středu pozornosti fyziků, chemiků a materiálových inženýrů. Ke konci roku 1990 byla popsána metoda, která vedla k získávání makroskopického množství různých fullerenu a od této doby stovky laboratoří se věnovalo výzkumu vlastností fullerenu C₆₀, vyšším fullerenum, jejich rozličným sloučeninám a derivátům jako jsou fullerity, fulleridy, tubuleny a slupkový uhlík (russian doll structure – „matrjóskovitý“).

Do současnosti bylo publikováno tisíce článků, které pojednávaly o fullerenech a jejich derivátech. Rovněž veškeré známé experimentální metody byly zaměřeny na studium fyzikálních, chemických, elektrických a optických vlastností této nové struktury uhlíku. Dá se předpokládat, že všechny jedinečné vlastnosti této struktury povedou nevyhnutelně k výrobě nových struktur a tím i k aplikacím v širokých inženýrských oborech, zejména v rozvíjející se nanotechnologii.

Většina vlastností bude zřejmě použita k výrobě funkčních a multifunkčních materiálů. Pro konstrukční materiály budou pravděpodobně používány jen tubuleny nebo metalotubuleny a to jako vysokopevnostní vlákna.

Současná technologie a věda o fullerenech ukázala technické možnosti jak nahradit současné produkty na rozšiřujícím se trhu. Rozsah, jakým fullerénové produkty budou schopny pronikat na tento trh, se bude měnit od jedné aplikace k druhé, ale závěr je nevyhnutelný: fullereny budou zde hrát svou roli.

**Klíčová slova: fullereny, fullerity, fulleridy, tubuleny, metalotubuleny,
planární grafy fullerenů, kontaktní symboly fullerenů**

**Keywords: fullerenes, fullerites, fullerides, tubulenes, metalotubulenes,
planar grafs of fullerenes, kontakt symbols of fullerenes**

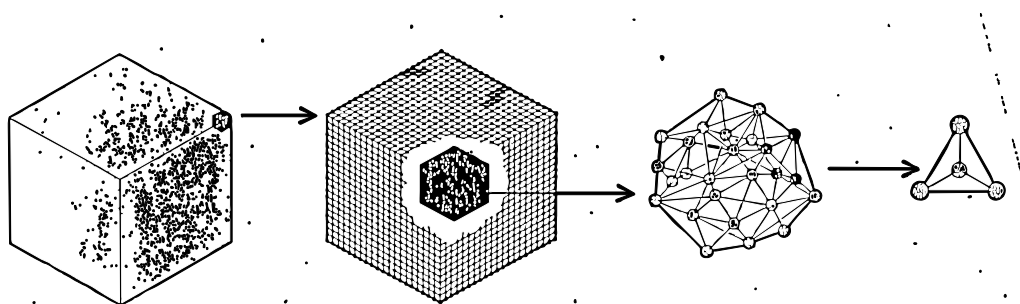
© Jaromír Sodomka 2003

ISBN

1. ÚVOD.....	6
2. UHLÍKOVÉ KLASTRY.....	8
2.1 Experimentální zařízení pro přípravu fullerenu... ..	8
2.2 Spektrum uhlíkových klastrů.....	9
2.3 Hypotetická struktura C ₆₀	9
2.4 Makroskopická příprava C ₆₀	11
2.5 Struktura fullerenu.....	11
2.6 Planární grafy a kontaktní symboly.....	13
3 STRUKTURA C ₆₀	16
4 CHEMICKÉ VLASTNOSTI FULLERENŮ.....	18
5 INTERKALAČNÍ SLOUČENINY.....	19
6 TRUBICOVÉ FULLERENY	20
7 PERSPEKTIVY POUŽITÍ V DOPRAVĚ.....	21
8 ZÁVĚR.....	23
LITERATURA.....	24

1. ÚVOD

Během druhé poloviny dvacátého století dospěla experimentální fyzika k metodám, které umožňují sledovat strukturu hmoty až na úroveň atomů. Tím dostala materiálová věda do ruky nástroje ke studiu vlivu struktury materiálu na jeho vlastnosti a rovněž k ovlivňování technologie výroby materiálu na jeho strukturu. Pochopení těchto závislostí nám tak umožňuje efektivně nalézt technologii vedoucí k žádané struktuře a tedy i k vlastnostem „ušitým na míru“ dané aplikaci [1], [26]. Nové experimentální metody však umožnily i studium objektů, o kterých si dříve mohli nechat fyzikové a chemici jenom zdát. Objekty, které vznikají neustálým dělením tuhé látky (kovu, slitiny, keramiky i grafitu) bychom se dostali až ke strukturám, které by obsahovaly dva až několik stovek atomů (obr.1.1). Tyto objekty, které reprezentují shluky atomů, dostaly označení klastry (z ang. clusters).



Obr.1. 1 Pevná látka se mění na klastr bez ostrého přechodu [2]

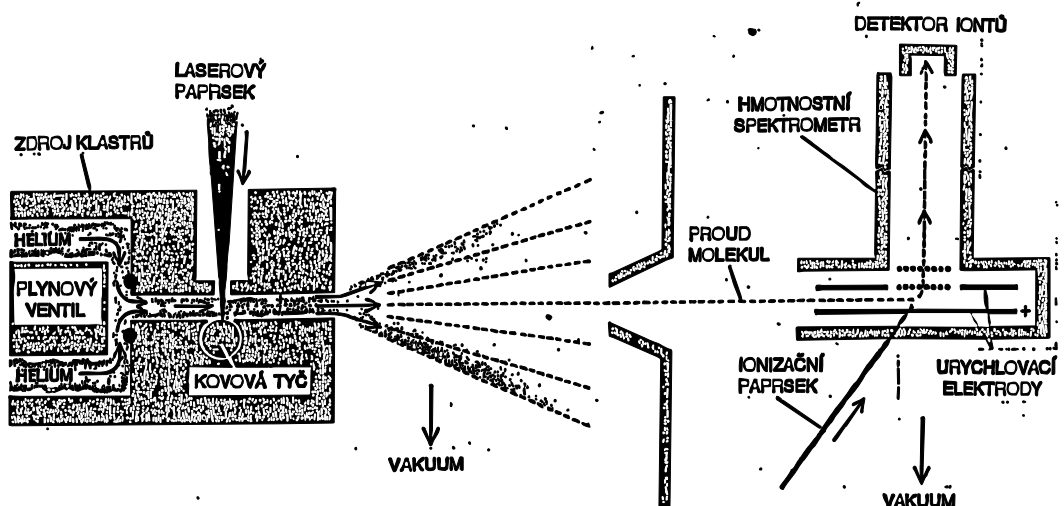
Kdybychom dělili pevnou látku způsobem naznačeným na obr.1.1, zjistili bychom, že náš vzorek v závěru ztrácí vlastnosti původní látky a nabývá vlastností nových, které nepřísluší plynům ani kapalinám. Proto někteří autoři hovoří o klastrech jako o novém skupenství hmoty [11]. To je podpořeno i zjištěním, že dva klastry téže látky se mohou jen málo lišit ve velikosti, ale přitom mít velmi rozdílné vlastnosti. Vznikly otázky takového druhu, jako např.: jak malý musí být klastr, aby ztratil charakter původní látky, jak se změní konfigurace atomů, je-li odstraněna hmota je obklopující, v případě, že je původní látkou kov, jak malý musí být klastr, aby valenční elektrony jeho atomů přestaly být společnými (a došlo by tedy ke ztrátě elektrické vodivosti). Odlišnost vlastností klastrů od původní látky je velkou měrou způsobena tím, že většina atomů klastru leží na povrchu. Tak např. klastr s 20-ti atomy a s nejměstnanější strukturou má pouze jeden atom uvnitř, u klastrů se 100 atomy je uvnitř přibližně 20 atomů. Některé klastry dosahující velikosti i přes tisíc atomů mají na povrchu dokonce atomy všechny.

Jeden z prvních, kdo se o klastrech zmiňoval, byl Robert Boyle a to roku 1661. Avšak až do padesátých let dvacátého století nemohly být klastry vyrobeny klasickými chemickými metodami a to v důsledku velmi malých rozměrů a extrémní chemické reaktivitě. Je zřejmé, že čistě mechanický postup popsany výše a uvedený v obr.2.1 je prakticky nerealizovatelný. Historicky první klastry byly vyráběny v peci, kde byl kovový materiál roztaven a jeho páry kondenzovaly ve formě klastrů na vhodném substrátu. Tato metoda se ale nedala použít u kovů s vyšší teplotou tavení a varu, o keramice a grafitu ani nemluvě.

Zatím nejlepší postup přípravy klastrů byl vyvinut roku 1981 a spočívá v odpařování tuhé látky pomocí laseru. V místě vystaveném zaostřenému záření laseru dosahuje teplota hodnoty řádově 10 000 °C, což stačí k vypaření každého dosud známého materiálu. Touto metodou lze tedy vyrábět klastry o velikosti až stovek atomů prakticky z jakékoliv látky. Schéma aparatury je na obr.1.2 a pracuje takto:

Světlo emitované impulsním laserem je zaostřeno na materiál, ze kterého chceme vyrábět klastry. Ten má obvykle tvar tyče nebo disku a je umístěn v kanálku. Nejdříve se na krátkou dobu otevře plynový ventil, který vpustí do kanálku prudký proud helia. Hned potom je materiál ozářen laserovým světlem, při čemž se určité množství materiálu vypaří a vytvoří se plasma o vysoké teplotě. Proudem helia je plasma ochlazena, kondenzuje a vytváří klastry různých velikostí. Plyn unášející klastry proudí tryskou do evakuované komory, kde nadzvukovou rychlostí expanduje a ochlazuje se na teplotu blízkou absolutní nule. Nízkou teplotou jsou klastry stabilizovány pro další studium. Otvorem v protější stěně komory vychází proud plynu s klastry a vstupuje do hmotnostního spektrometru. Hmotnostní spektrometr slouží ke změření četnosti klastrů a v závislosti na hmotnosti a tedy i na počtu, případně druhu atomů v nich obsažených. Hmotnostní spektrometr pracuje tak, že ultrafialové záření laseru ionizuje klastry, které pak mohou být urychleny elektrickým polem známé intenzity. Urychlené klastry pak letí dlouhou trubicí, na jejímž konci jsou detekovány. Z doby potřebné k průletu trubicí lze zjistit hmotnost klastru [3], [11].

Výhodou metody vypařování pomocí laseru je univerzálnost vzhledem k materiálu. Nevýhodou je jednak technická a finanční náročnost aparatury, jednak nízká efektivnost výroby. Množství takto získaných klastrů je totiž velmi malé.



Obr.1.2 Příprava klastrů a měření jejich hmotnosti na principu doby letu [2]

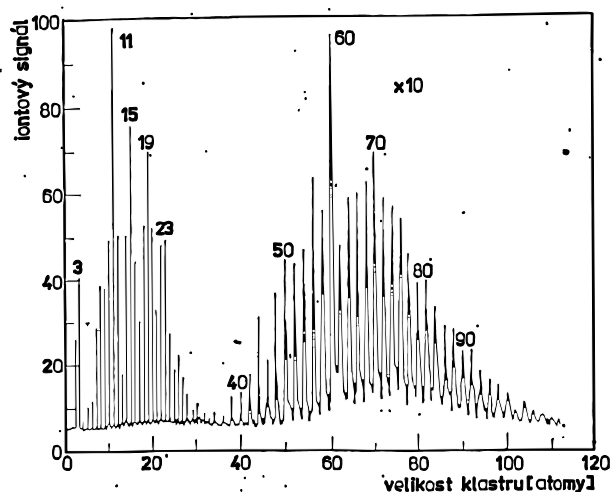
Bylo zjištěno, že nemísitelné kovy, ze kterých nelze běžným způsobem vytvořit slitinu, mohou spolu tvořit klastry (kondenzací ze směsi par). Tím se otevírají možnosti vytvoření nových druhů slitin se zajímavými vlastnostmi.

2. UHLÍKOVÉ KLASTRY

2.1 Experimentální zařízení pro přípravu fullerenu

Uhlíkové klastry byly zpočátku studovány stejným způsobem jako klastry jiných materiálů pomocí aparatury popsané v kapitole 1 s tím rozdílem, že místo kovové tyče byl pod laser umístěn rotující grafitový kotouč.

Vyšší zájem o uhlíkové klastry byl již na počátku iniciován jejich hmotnostním spektrem, jehož příklad je na obr.2.1 [3], [5], [8], [9], [10], [13].



Obr. 2.1 Hmotnostní spektrum uhlíkových klastrů [13]

2.2 Spektrum uhlíkových klastrů

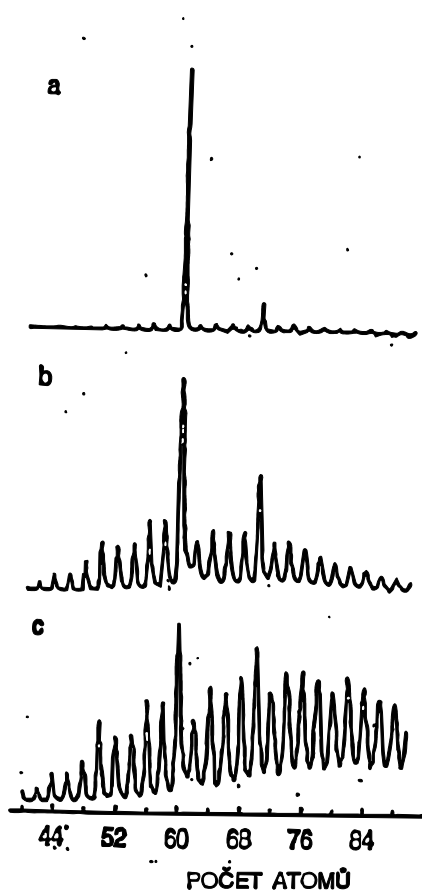
Toto spektrum je zajímavé tím, že ukazuje dvě rozdílné distribuce klastrů. Jsou zde vidět klastry všech velikostí menších než 25 atomů, zatímco přibližně od velikosti 35 atomů výrazně dominují klastry se sudým počtem atomů. Pokud byly v rozmezí od 25 do 35 klastrů nějaké klastry nalezeny, tak jich bylo jen málo. V oblasti nad 35 atomů jsou nejsilněji zastoupeny klastry se 60 a 70 atomy uhlíku [3] a jejich převaha nad ostatními velikostmi, jak ukazuje obr.2.2, může být při vhodných podmínkách velmi výrazná. Distribuce klastrů závisí např. na geometrii trysky a na časové synchronizaci laserového pulzu s uzavřením plynového ventilu. Pomocí složitější aparatury se podařilo zaregistrovat uhlíkové klastry obsahující až několik set atomů [16].

2.3. Hypotetická struktura C_{60}

Autoři [3] vyslovili roku 1985 hypotézu, že C_{60} má tvar komolého ikosaedru, do jehož každého vrcholu je umístěn uhlíkový atom, protože podle teoretických výpočtů by taková struktura byla velmi stabilní. O ostatních klastrech s velikostí nad 40 atomů se předpokládalo, že mají tvar konvexních mnohostěnů (řadí se mezi polytopy 3. řádu [17]) s povrchem tvořeným pětiúhelníky a šestiúhelníky, kam zapadá také komolý ikosaedr. Do každého vrcholu mnohostěnu je umístěn atom uhlíku, takže uhlíkové atomy tvoří cykly

C_5 a C_6 . Takovým strukturám se dostalo souhrného názvu *fullereny* pro jejich podobnost s geodetickými kupolemi, které stavěl americký architekt Buckminster Fuller [5].

Klastr C_{60} byl původně nazván buckminsterfulleren (nebo hovorově buckyball), později byl pro C_{60} navržen dnes již vžitý název fulleren. Termín fulleren je dnes používán jak pro C_{60} , tak i pro jiný klastr typu C_n , kde n značí počet atomů.



Obr.2.2 Hmotnostní spektra uhlíkových klastrů vyrobených za různých podmínek laserovým vypařováním grafitu v heliové atmosféře [3].

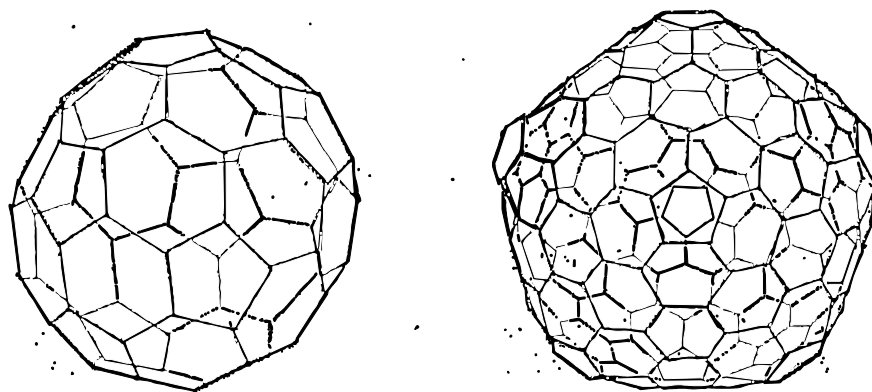
2.2 Makroskopická příprava C_{60}

Hypotéza o tvaru klastru C_{60} byla potvrzena až poté, co byla roku 1990 objevena poměrně jednoduchá technika přípravy makroskopických množství fullerenu [4]. Při této technice se uhlík kontinuálně vypařuje z elektrického oblouku mezi dvěma uhlíkovými tyčinkami umístěnými v komoře, ve které je udržována potřebná atmosféra helia. Kondenzací uhlíkových par vznikají saze, které se usazují na ochlazeném rekuperátoru nebo na stěnách komory.

Saze jsou pak shromážděny a suspendovány v benzenu nebo toluenu, přičemž fullereny v nich obsažené přecházejí do roztoku. Po přefiltrování a odpaření rozpouštědla se získá směs fullerenu, ve které převažuje C_{60} . Kromě C_{60} jsou v ní obsaženy i C_{70} a vyšší fullereny. Takto získaná směs fullerenu v tuhém stavu vykazuje krystalickou strukturu, která je ale rušena zbytky rozpouštědla a přítomností jiných fullerenu než C_{60} . Jedná se vlastně o krystalickou formu C_{60} . Čistá krystalická forma C_{60} dostala název fullerit [4].

2.5. Struktura fullerenu

Pro pravé fullereny je charakteristická klecovitá struktura (cage like structure) tak jak je uvedeno např. na obr.2.3. Je sestavena z uhlíkových atomů tak, aby vyhovovala „pravidlům izolovaných pětiúhelníků“. Podle těchto pravidel uhlíkové atomy v kleci zaujímají rohové polohy pětiúhelníků a šestiúhelníků uspořádaných tak, aby pětiúhelníků bylo co nejvíce, a aby se nikde se svými stranami a to ani ve svých rozích nestýkaly. V případě sferoidních fullerenu je klecovitá kostra zcela uzavřená a každý z jejích atomů má obsaženy všechny vazby.



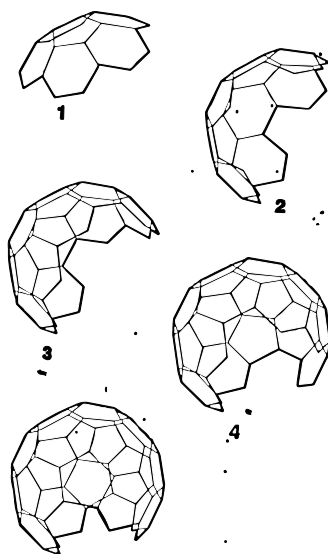
Obr.2.3 Struktura C_{70} a C_{240}

7Z čistě geometrických úvah plyne, že pro každý sudý počet n uhlíkových atomů větší než 20 by bylo možno z pouhých pětiúhelníků a šestiúhelníků sestavit do sebe uzavřenou slupku, přičemž počet pětiúhelníků bude vždy 12 a pro počet šestiúhelníků f platí: $f = n/2 - 10$ (taková slupka však

ještě nemusí být stabilní a také nemusí splňovat pravidla izolovaných pětiúhelníků). Fulleren C_{60} je nejmenší klastr, který vyhovuje pravidlům izolovaných pětiúhelníků. Existují však i menší uhlíkové klustry ve tvaru do sebe uzavřené slupky, které jsou pravděpodobně nestabilní a sice C_{20} , C_{28} , C_{32} , C_{44} a C_{50} [6], [7].

Smalley se spolupracovníky vyslovili hypotézu o mechanismu vzniku fullerenu kondenzací uhlíkových par [3]. Domnívají se, že v počáteční fázi uhlíkové atomy kondenzují za vzniku lineárních řetězců, které se při dosažení dostatečné délky uzavírají do monocyklických kruhů. Při dalším růstu dochází k propojování řetězců za vzniku polycyklické síťové struktury, která se podobá fragmentům grafitické roviny složené ze šestičetných kruhů. Z okrajů těchto fragmentů však vyčnívá mnoho reaktivních volných vazeb, na které se za daných podmínek mohou navazovat pouze uhlíkové atomy. Ve snaze eliminovat tyto vazby a dosáhnout co nejnižšího energetického stavu se zde přeskupováním vytvářejí pětičlenné kruhy. Pětičlenné kruhy však vznikají většinou tak, aby neměly společnou hranu, protože taková konfigurace je málo stabilní. Je zajímavé, že nejmenším fullerenem, u kterého žádné dva pětičlenné kruhy nemají společnou hranu, je právě C_{60} . Zatímco při růstu grafiticky uspořádané rovinné sítě by počet volných vazeb se vzrůstajícím obvodem daného útvaru stále rostl, při zařazování pětičlenných kruhů dochází k zakřivení původně rovinné sítě do uzavírající se fullerénové slupky (obr.2.4) a počet volných vazeb útvaru klesá až k nule.

Ze vzorků sazí získaných technikou vypařování uhlíku v oblouku byla oddělena makroskopická množství i dalších vyšších fullerenu složených ze 70, 72, 76, 78, 84, 90 a 94 atomů [4]. Tyto vyšší fullereny se typově různí podle možného mechanismu jejich růstu. S rostoucím počtem n atomů ve slupce fullerenu roste také počet možných izomerních forem, ve kterých stabilní fulleren s určitým n může vzniknout při zachování pravidla izolovaných pětiúhelníků. Tak např. u C_{78} je to pět izomerů, u C_{84} dvacet čtyři a u C_{90} již čtyřicet šest.



Obr.2.4 Hypotetický růst molekuly C_{60} [5]

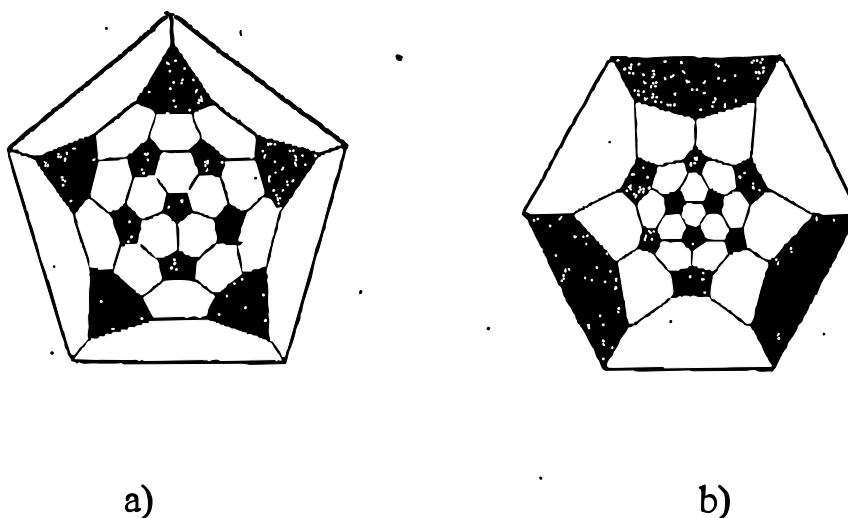
Příčinou zakřivení fullerénové slupky je to, že hybridizace vazeb u fullerenu není čistě typu sp^2 (jako je tomu u grafitu), ale obsahuje určitou „příměš“ hybridizace sp^3 . Vliv takové rehybridizace (vliv s charakteru na π orbital) roste s velikostí tzv. pyramidálního úhlu (tj. úhlu mezi osou π vektoru s osami tří vazeb σ) a tedy klesá s velikostí fullerenu, kdy se struktura slupky blíží grafitické ploše. Klesající vlivy rehybridizace u velkých fullerénů lze také chápat jako následek „zředování“ efektu přítomnosti pětičlenných kruhů ve velkém počtu kruhů šestičlenných. Protože atomové orbitály $2s$ leží níže ve srovnání s $2p$ orbitaly, mají z nich vznikající rehybridizované π orbitaly zvýšenou elektronovou afinitu ve srovnání s běžnými molekulovými π orbitaly, které vznikaly z čistých atomových orbitalů $2p$ [3], [6], [27].

V místech pětičlenných kruhů je fullerénová slupka více namáhaná a je tam nejvíce zakřivená, jak je vidět např. na obr.2.3. Proto jsou uhlíkové atomy v pětičlenných kruzích snáze chemicky napadnutelné.

2.6 Planární grafy a kontaktní symboly

Popisovat strukturu fullerenu pouze pomocí rovinného průmětu jeho prostorového modelu není ideální, protože na takovém obrázku je obtížné rozlišit polohu atomů, cykly C_5 od cyklů C_6 , jejich rozložení a vzájemnou polohu. Prostorovou strukturu některých uhlíkových klastrů ale můžeme popsat pomocí tzv. planárních grafů [12] a k popisu rozložení cyklů C_5 a C_6 na povrchu uhlíkového klastru se strukturou geodetické kupole můžeme použít tzv. kontaktní symboly, zkráceně CS [12], [15].

Kontaktní symbol určuje typ a počet mnohoúhelníků stýkajících se ve vrcholu. Je-li např. $CS = 6^3$, znamená to, že v daném vrcholu se stýkají tři šestiúhelníky, je-li $CS = 5.6^2$, pak se ve vrcholu stýkají dva šestiúhelníky a jeden pětiúhelník. Pro fullereny platí, že v každém vrcholu se stýkají právě tři mnohoúhelníky, každý z vrcholů fullerenu je tedy popsán jedním ze čtyř symbolů: 5^3 , $5^2.6$, 5.6^2 , 6^3 .

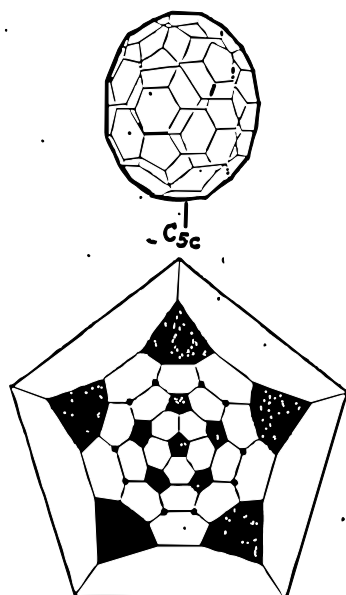


Obr.2.5

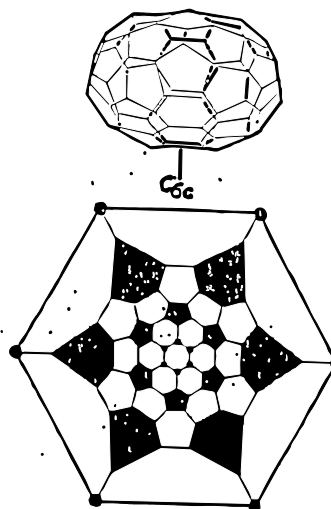
- a) Planární graf C_{60} s pětiúhelníkovou základnou. Kontaktní symboly jsou ve všech vrcholech stejné: 5.6^2 .
- b) Planární graf C_{60} , jehož základnu tvoří šestiúhelník. Uspořádání pětiúhelníků a šestiúhelníků i kontaktní symboly jsou evidentně stejné jako na obr.2.5a.

Konstrukci planárních grafů pochopíme snadno na příkladu fullerenu C_{60} . Představme si, že pětiúhelníky a šestiúhelníky tohoto fullerenu jsou nakresleny na pružném balonu a vyberme si jeden pětiúhelník jako základnu a roztáhněme jej natolik, aby se do něj vešly všechny zbývající mnohoúhelníky. Ty se totiž při roztahování „propadnou“ do roviny základny (jako cirkusová plachta). Následkem toho bude sice většina mnohoúhelníků zdeformovaná, ale zato jsou všechny až na jeden dobře viditelné. Pětiúhelník tvořící základnu leží sice pod „plachtou“, ale i ten má viditelné všechny hrany a vrcholy. Výsledný planární graf je na obr.2.5a. Obrázek 2.5b ukazuje planární graf, je-li základnou šestiúhelník. Pro přehlednost jsou pětiúhelníky v planárních grafech černě vybarvené.

Na obrázku 2.6 a 2.7 jsou uvedeny planární grafy fullerenu C_{70} (ragbyový míč) a C_{72} (uhlíkový polštářek).



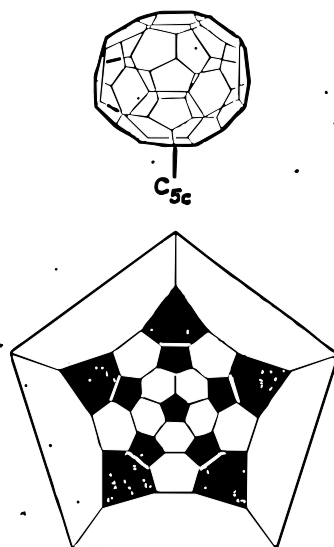
Obr.2.6 Pravoúhlá projekce C_{70} a jeho planární graf. Deset vrcholů má kontaktní symbol 6^3 , ostatních šedesát má $CS = 5.6^2$. Celkový kontaktní symbol můžeme psát symbolicky $(10)6^3 + (60)5.6^2$. Vrcholy s kontaktním symbolem 6^3 jsou označeny černými body [12]



Obr.2.7 Pravoúhlá projekce C_{72} a jeho planární graf se šestiúhelníkovou základnou. Celkový kontaktní symbol je $(12)6^3 + (60)5.6^2$. [12]. Vrcholy s kontaktním symbolem 6^3 jsou označeny rovněž černými body [12]

Na obr.2.8 je uveden planární graf pro fullerenu C_{50} . Z grafu je patrné, že celkem na 5 místech se stýkají pětičetné cykly. Jde o tzv. nepravý fullerenu. Fullerenu C_{60} je tedy možno nazvat hlavním představitelem třídy fullerenu.

Na závěr kapitoly ještě několik slov o symetrii. Klastro C_{60} , který má tvar komolého ikosaedru, vykazuje ikosaedrickou symetrii. To je nejvyšší konečná symetrie v trojrozměrném prostoru [5], [27], o které se ještě před dvěma desetiletími tvrdilo, že je bez fyzikálního zájmu. Pro klastro C_{70} byla sice nalezena symetrie nižší, ale lze ukázat systematický způsob generování i vyšších fullerenu s ikosaedrickou symetrií.

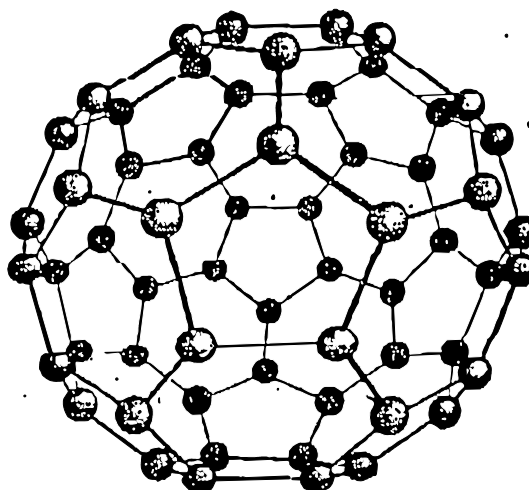


Obr.2.8 Pravoúhlá projekce C_{50} a jeho planární graf s pětiúhelníkovou základnou. Bílé pruhy oddělují cykly C_5 . $CS = (10)5.6 + (40)5.6^2$ [12]

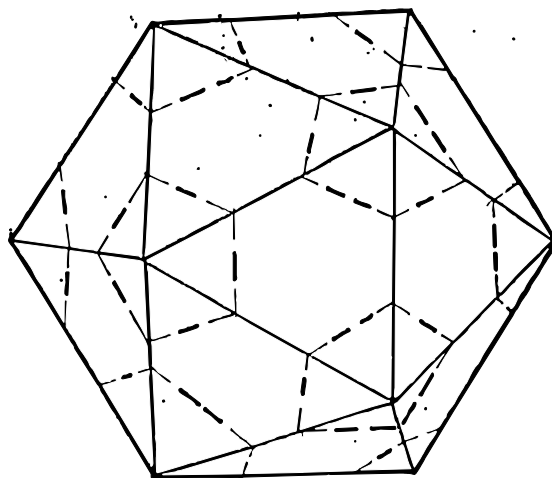
3. STRUKTURA C_{60}

Klastr C_{60} je ze všech fullerenů nejdostupnější (řada výrobců jej vyrábí komerčně), a proto je o něm známo nejvíce experimentálních údajů. Koncem roku 1993 byl navíc oznámen objev nové techniky výroby C_{60} pyrolýzou naftalenu, při které je používána teplota okolo $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatímco pro vypařování uhlíku je nutná teplota $3\ 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Předpokládá se, že cena 1 kg fullerenu klesne na cenu 1 kg hliníku. Význačným rysem C_{60} je to, že všechny jeho atomy leží v ekvivalentních místech a všechny mají stejné kontaktní symboly (což neplatí pro žádný jiný fullerén).

C_{60} je tvarově blízký kouli a má strukturu odpovídající komolému ikosaedru. Je to patrné z obr.3.1. Uspořádání pětiúhelníků a šestiúhelníků je zde stejné jako u dílů, ze kterých se skládá plášť kopacího míče. Komolý ikosaedr je těleso, jehož povrch tvoří 20 šestiúhelníků a 12 pětiúhelníků (viz obr.2.12). Dostaneme jej tak, že z ikosaedru (má 20 trojúhelníkových stěn) odřízneme všechny vrcholy (obr.3.2). Na místě vrcholů se objeví pětiúhelníky a ze stěn původně trojúhelníkových se stanou šestiúhelníkové. Pětiúhelníky a šestiúhelníky jsou symetricky rozloženy [3].



Obr.3.1 Fulleren C_{60} - atomy uhlíku tvoří 12 pětičlenných a 20 šestičlenných cyklů [13]



Obr.3.2 Vznik komolého ikosaedru seřezáváním vrcholů ikosaedru [27]

Poloměr slupky (uhlíkového skeletu) fullerenu C_{60} je 0,353 nm. V šestičlenných kruzích jsou uhlíkové atomy z poloviny vázány dvojitými a z poloviny jednoduchými vazbami a to tak, že dvojně vazby spojují uhlíky v rozích sousedních pětičlenných kruhů. Délky dvojných, resp. jednoduchých vazeb jsou 0,140 nm resp. 0,146 nm, což jsou hodnoty blízké délce vazby mezi uhlíkovými atomy v grafické rovině (0,142 nm). Vazba uhlíkových atomů ve

slupce fullerenu je zprostředkována vazbami σ vždy ke třem sousedům a slabší vazbou π , jejíž orbitály stojí radiálně ke slupce. Tato nižší vazebná energie je zodpovědná za elektronové vlastnosti fullerenu. Elektrony π jsou volně pohyblivé (delokalizované) po celé fullerénové slupce, ale jejich hustota není rozdělena rovnoměrně po povrchu molekuly. Větší hustota je na dvojných vazbách (spojujících pětičlenné kruhy), menší na vazbách uvnitř těchto kruhů [27].

Kondenzací fullerénových molekul a vytvářením pevné krystalické fáze jsou málo ovlivňovány σ orbitály a interakce sousedních molekul jsou zprostředkovány slabými van der Waalsovými silami. Bylo zjištěno, že při pokojových teplotách (300K) krystalizuje C_{60} v plošně centrované kubické mřížce (FCC) s mřížkovou konstantou 1,416 nm. Zvláštností je, že molekuly díky vysoké symetrii v krystalech za normální teploty rotují. Při ochlazení pod teplotu 255K přechází tato struktura fulleritu s molekulami C_{60} do jednoduché kubické struktury [5].

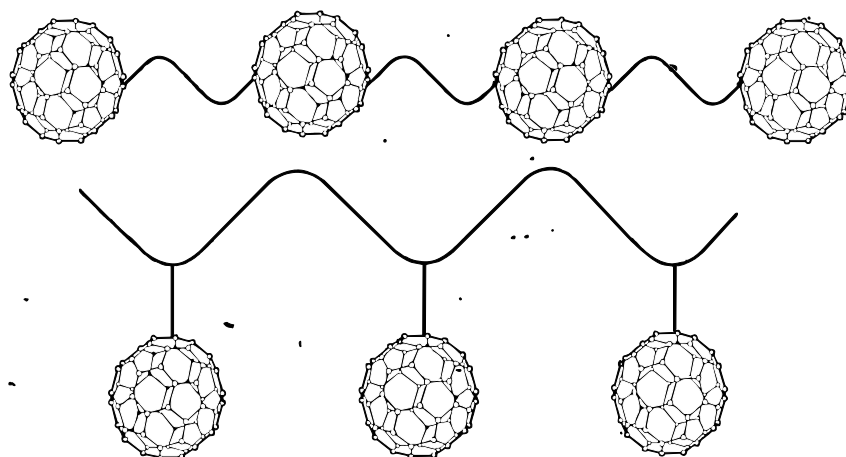
Čistý krystalický fullerit C_{60} má hustotu $1780 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Vzhledem k tomu, že molekuly fullerenu vzájemně interreagují prostřednictvím van der Waalsových sil, je fullerit mnohem měkčí ve srovnání s ostatními alotropními formami uhlíku. Samy molekuly fullerenu jsou velmi pružné a odolné a bylo zjištěno, že při nárazech na ocelovou podložku při rychlosti $7,5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ se pružně odrážejí. Bylo zjištěno, že při velmi vysokých tlacích za pokojové teploty se fullerit přeměňuje na diamant [27].

Čistý fullerit bez příměsí je izolant, při dopování např. alkalickými kovy však dochází k výrazné změně elektrických a magnetických vlastností.

4. CHEMICKÉ VLASTNOSTI FULLERENŮ

Nejprve krátce o chemických vlastnostech fullerenu. Experimentálně stanovená hodnota elektronové afinity je 2,65 eV [3]. V plynné fázi přijímá molekula dva elektrony a v roztoku reverzibilně až pět elektronů. Fullerén C_{60} je tedy více elektronegativní, než kterýkoliv známý uhlovodík.

Neobyčejně široká je skupina tzv. monofulleroidů, které vzniknou napojením různých organických skupin na povrchu fullerénové molekuly [27]. Připraveny byly i bifulleroidy, u nichž dvě fullerénové molekuly jsou spojeny organickou skupinou a jež by mohly tvořit základ polymerů ve tvaru „perlových náhrdelníků“. Jejich základ je na obr.4.1.



Obr.4.1 Fullereny v polymerním řetězci

Tzv. *endohedrální* sloučeniny jsou charakteristické tím, že u nich atom (nebo atomy odlišné od uhlíku) jsou uzavřeny uvnitř molekulové klece. Příslušný atom musí být do klece vpraven násilným způsobem [5]. Endohedrální sloučeniny se značí $kM@C_{60}$, kde M je značka prvku, jehož k atomů je umístěno uvnitř C_{60} . Endohedrální sloučeniny např. pro $M = La$ nebo Y byly připraveny kondenzací uhlíkových par odpařených z grafitu obsahujícího oxid příslušného prvku. Endofullereny se včleněnými atomy He nebo Ne lze získat též při srážkách energetických iontů.

5. INTERKALAČNÍ SLOUČENINY

Ve fulleritu C_{60} ve formě základní (FCC) struktury připadá na jednu molekulu jeden oktaedrický a dva tetraedrické intersticiální prostory, do kterých lze poměrně snadno začlenit např. atomy alkalických kovů. Tím vzniká tzv. *interkalační sloučenina* s obecným vzorcem A_xC_{60} , kde A je např. K, Rb, Cs. Interkalační sloučeniny fulleritů se nazývají fulleridy. Pokud je x nejvýše rovno 3, zůstává zachována FCC struktura. Při vyšším stupni dopování dochází ke vzniku nových fází. Např. při dopování draslíkem dojde k maximálnímu zaplnění při $x = 6$, kdy má látka strukturu kubickou prostorově centrovanou (BCC). Zvyšováním množství dopovaného kovu se výrazně mění elektrické a magnetické vlastnosti těchto látek. Při postupném dopování atomy alkalického

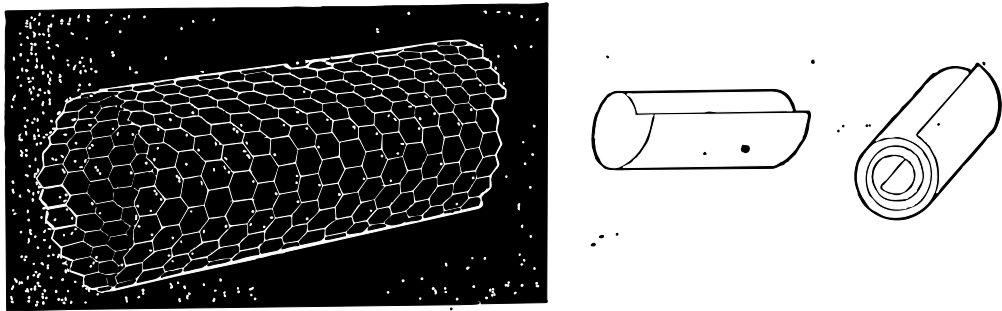
kovu (např. draslíku) dochází ke změnám v elektronových pásech tak, jak elektrony postupně přecházejí z včleněných atomů kovu na fullerenovou molekulu a vyvolávají elektrickou vodivost. Při postupném růstu koncentrace se zakázaný pás zužuje, zaniká a posléze se zase objevuje. Pro $A = K$ je maximální elektrická vodivost při $x = 3$.

Vodivé fáze byly zkoumány i z hlediska supravodivosti. U vzorků K_3C_{60} v podobě filmů silných zhruba 100 nm byl zjištěn přechod do supravodivého stavu při 18 K. Poměrně vysoké teploty přechodu do supravodivého stavu byly pozorovány u fulleritů směsně dopovaných Rb a Cs; zatím nejvyšší zjištěná teplota přechodu je u nich 48 K [27].

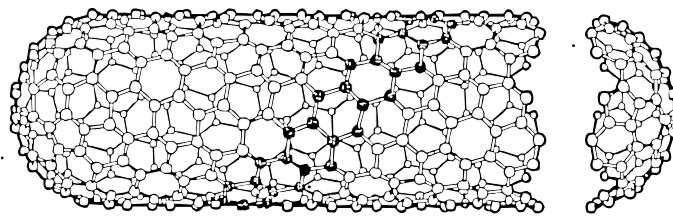
6. TRUBICOVÉ FULLERENY

Pomocí transmisní elektronové mikroskopie se podařilo získat snímky trubicových fullerenu (zvaných též tubuleny) [30], které byly nalezeny na záporné elektrodě použité při vypařování uhlíku v elektrickém oblouku stejnosměrného proudu. Byly to trubicové útvary až 1 μm dlouhé, v průměru od jednotek až po desítky nm a jejich stěny byly tvořeny svitkovitě stočenou grafitovou plochou (obr.6.1) ve 2 až 50 vrstvách se vzdáleností mezi rovinami 0,35 nm. Uložení šestiúhelníků v sousedních rovinách bylo proti sobě šroubovitě posunuté. Předpokládá se, že by otevřené konce těchto trubic mohly být uzavřeny sferoidními plochami k eliminaci volných vazeb. Teoretické výpočty předpovídají, že tubuleny mají elektrické vlastnosti kovů nebo polovodičů v závislosti na průměru a stupni šroubovitosti.

Podrobnější výzkum tubulenu byl ztížen malou efektivitou jejich přípravy do té doby, než byl popsán postup přípravy gramových vzorků tubulenu. Poslední zpráva z časopisu Science z r. 2002 [32] uvádějí, že byly již vyrobeny tubuleny o délce až 100 mm. Předpokládá se tedy, že v důsledku veliké pevnosti těchto „vláken“ budou moci být vyráběny vláknové kompozity s polymérem matricí, což nahradí whiskery, o kterých se rovněž předpokládalo, že budou vhodnými vlákny pro polymerní kompozity. Bohužel délka whiskerů dosahovala hodnot pouze několika tisíců milimetrů a mohou být tedy používány pro kompozity s velmi krátkými vlákny. Samozřejmě, že krátké tubuleny mohou whiskery plně nahradit.



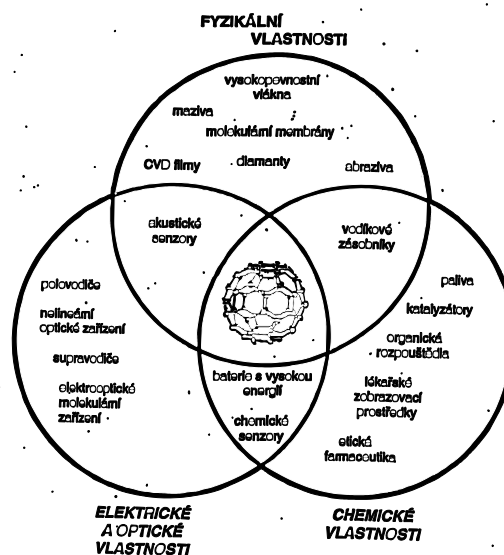
Obr.6.1 Trubicový fullerén (tubulen) schematicky



Obr.6.2 Růst tubulenu s kulovitým ukončením

8

7. PERSPEKTIVY POUŽITÍ V DOPRAVĚ



Obr.7.1 Možné aplikace fullerénů na základě studia fyzikálních, chemických, elektrických a optických vlastností [5]

Fullereny již doznaly významná použití v nejrůznějších oborech, tak jak je patrné z obrázku 7.1.

Slibné perspektivy využití fullerenu jsou i pro dopravu a dopravní inženýrství. Z některých aplikací lze uvést :

a) reverzibilní skladování vodíku – bylo prokázáno výzkumem v elektrochemii C_{60} . Hydrogenace ukázala, že C_{60} může přijímat vodík až do stechiometrického poměru $C_{60}H_{56}$. Je snahou tuto překvapující vlastnost v budoucnu používat jako „vodíkové“ palivo pro spalovací motory.

b) baterie pro využití v dopravních prostředcích – experimentální data ukázala, že baterie na základě hydridů (např. $C_{60}H_{60}$ a $C_{60}H_{36}$) mohou nabídnout pro dopravní prostředky netoxické lehké baterie s vysokou účinností. Na výzkumu těchto bateriích se intenzivně pracuje.

c) maziva – potenciální a důležitou aplikací se jeví použití fullerenu jako plnidel do olejů a tuků za účelem snížení tření a tím i opotřebení. Bylo prokázáno, že přidáním prášku, který obsahuje C_{60} , do oleje je srovnatelné s dobře známým mazadlem jako je grafit a MoS_2 . Molekuly C_{60} v mazadle působí jako malé aktivní ložiskové kuličky, které usnadňují kluzu vzájemně se pohybujících součástí.

d) tuhé palivo pro rakety – palivo s užitím fullerenu se již stalo předmětem patentu v USA

e) vysokopevnostní a vysokomodulová vlákna – předpokládá se především využití pro kompozity s dlouhými vlákny. Poslední zprávy (Nature, Vol.419 – October 2002) uvádějí délky získaných tubulenových vláken o délce 30 cm !!! a splétaných do makroskopické příze. Dlouhá vlákna budou používána pro stěžejní konstrukce draků letadel a pro kosmické dopravní prostředky a to s ohledem na jejich dobrý poměr mezi pevností a hmotností a také s ohledem na tuhost a tepelnou odolnost. Výše uvedená vlákna mají lepší vlastnosti, než v současnosti používaná uhlíková vlákna. Konstrukce draků letadel budou moci býti lehčí a pevnější.

f) vodivé polymery – dalším úspěchem aplikací tubulenů jsou vodivé polymery, které by v budoucnu mohly nahradit v některých případech vodiče kovové.

g) katalyzátory pro dopravní prostředky – fullereny jsou velkým příslibem pro výrobu nové třídy katalyzátorů. Celá řada vědců, včetně prof. Smalleyho

navrhly, že by se prázdné prostory fullerenových molekul mohly vyplnit takovým kovem, který má dobré katalytické vlastnosti. Vznikly by tak katalyzátory, jejichž aktivní povrch by byl „chráněn“ uhlíkovou klecí.

Z výše uvedených aplikací je zřejmé, že je nutno se těmito novými technologiemi v budoucnu zabývat i na Fakultě dopravní ČVUT.

8. ZÁVĚR

Objev fullerenu nepřinesl jen užitek poznávací, ale zasáhl, jak již bylo uvedeno, i do oborů aplikačních a to ihned 5 let po svém objevení. Přestože fullereny byly objeveny teprve v 90 letech minulého století, jejich rozvoj je tak obrovský, že patří do prvků vědecko-technické revoluce. O rozvoji tohoto nového vědního oboru (Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes) svědčí i lavina původních publikací, kterou je již obtížné sledovat.

Výjimečná stabilita fullerenu C_{60} ukázala několik pohledů na chemické a fyzikální vlastnosti uhlíku, které byly zcela nepředpokládané a které byly v minulosti nevysvětlitelné i přes tu skutečnost, že ze všech prvků Menděljevovy tabulky byla uhlíku věnována v minulosti největší pozornost.

LITERATURA

- [1] Hippel, A.: Molecular Science and Molecular Engineering John Wiley&Sons, inc. New-York 1958.
(Český přehled: Molekulová fyzika hmoty, SNTL Praha 1963).
- [2] Ducan, M.A and Rouvray D.H.: Microclusters Scienlific America, December 1989.
- [3] Kroto, H.W., et al: C₆₀ Buckminsterfullerene. Letters to Nature 318 (1985) 162.
- [4] Kratschmer, W., et al: A new form of Carbon - Nature 347 (1990) 354.
- [5] Koruga, D., et al: Fullerene C₆₀. North Holland Amsterdam 1993.
- [6] Hirsch, A.: Chemistry of Fullerenes. Georg Thieme. Verlag. Stuttgart/New York, 1994.
- [7] Wilson, M.A., et al: Carbon 30 (1992) 675.
- [8] Curl, R.F.: Phils. Trans., Soc. Lond. A 343 (1993) 19.
- [9] Matyáš, M.: Fullereny a fullerity. Pokroky MFA 37 (1992) 288
- [10] Jech, Č.: Fulleren - nová alotropní forma uhlíku. Čs. čas. Fyz. 42 (1992) 337.
- [11] Sodomka, J., Křeček, P.: Mikroklastry a nanokrystaly - práce FJFI ČVUT - 1994 - práce KMAT-FJFI-ČVUT Praha 1994.
- [12] Sodomka, J., et al.: Transformation of fullerene space structure models to planar graphs. Acta Polytechnica Vol. 34 No.1/1994.
- [13] Pierson, H.O.: Handbook of Carbon, Grafite, Diamond and Fullerenes - Noyes Publications Park Ridge New Jersey - USA, 1993.
- [14] Aldinger, F., Seifert, H.J.: Konstitution als Schlüssel zur Werkstoffentwicklung. Z.Metallkd 84 (1993) 1, 2-9.
- [15] Chojnackij, J.: Základy chemické a fyzikální krystalografie. Academia Praha 1979, 238-265.
- [16] Curl, R.F., Smalley, R.E.: Fullerenes. Sci.Am. 265, 32 (1991), 32-40.
- [17] Grünbaum, B.: Convex Polytopes Interscience Publishers, London 1967, 254-271.
- [18] Kroto, H.W., Prassides, K., Taylor, R., Walton, D.R.M.: Separation and Spectroscopy of Fullerenes. Physica Scripta, vol.T45 (1992). 314-318.
- [19] Martins, J.L.: Buckyballs, Europfys, New, 23, (1992), 31-33.
- [20] Moffat, A. S.: Meeting Briefs, Science, 258 (1992), 400-401.
- [21] Slanina, Z.: Fullereny - mnohostěnové čisté uhlíkaté molekuly, Chemické listy 86 (1992), 327-336.33.
- [22] Ebenen, T.W. et al: Nature, 358, 1992.
- [23] Kroto, H.W.: Nature, 359, 1992.
- [24] Ajayan, P.M., et al: Nature, 361, 1993.
- [25] Curl, R.F., Smalley, R.E.: Fullerenes, Sci. Am. 265, 32, 1991.

- [26] Gandhi, M.V., Thompson, B.S.: Smart materials and structures, Chapman and Hall, London, 1992.
- [27] Dresselhaus, N.S., et al: Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, London, 1996.
- [28] Sodomka, J., Sodomka, L.: Exkurse do historie fullerenů, Technický magazín, říjen 1997, str. 22-27.
- [29] Sumio Iijima: Nature, 354, 1991.
- [30] Kroto, H.W., et al: Physica scripta 14.
- [31] Ugarde, D.: Nature, 359. 1992.
- [32] Zhu H.W., Science 2002, vol.296, 884 – 6.