———— ПЛАЗМОХИМИЯ ——

УДК 537.528

СИНТЕЗ ДЕКОРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ПРИ ДЕЙСТВИИ НИЗКОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

© 2022 г. И. В. Бодриков^а, Е. Ю. Титов^{а, *}, А. В. Воротынцев^а, В. И. Пряхина^b, Д. Ю. Титов^а

^аНижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, ул. Минина, 24, Нижний Новгород, 603950 Россия ^bУрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия *E-mail: E.titov@nntu.ru Поступила в редакцию 27.06.2021 г. После доработки 23.08.2021 г. Принята к публикации 28.08.2021 г.

При поликонденсации комплексов хлорметанов с трифенилфосфином под действием низковольтных электрических разрядов в жидкой фазе получаются наноразмерные твердофазные продукты. Изучен элементный состав с построением карт распределения элементов (SEM-EDS mapping) и компонентный состав (Direct EGA-MS) твердофазных продуктов. Элементный и компонентный составы образующихся структур изменяются в широких пределах в зависимости от содержания хлора в исходных субстратах и добавок трифенилфосфина. При проведении термодесорбционного анализа выявлено аномальное поведение HCl и бензола, находящихся в составе твердофазных продуктов. В спектрах термической десорбции эти компоненты появляются при нехарактерно высокой температуре. Наблюдаемая аномалия в поведении HCl обусловлена связыванием HCl в комплекс твердого аниона HCl_2^- с трифенил(хлорметил)фосфоний хлоридом для разложения которого требуется относительно высокая температура (до 800 K). Аномальное поведение бензола связано с его капсулированным состоянием в наноструктурах. Появление бензола начинается с 650 K и продолжается до температур свыше 1300 K.

Ключевые слова: нетермическая плазма, низковольтные разряды, дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан, трифенилфосфин

DOI: 10.31857/S0023119322010041

введение

В конце прошлого века началось быстрое развитие теории и практики создания наноструктурированных материалов. Достигнутый прогресс стимулировал формирование новых междисциплинарных направлений в химии, физике, материаловедении, медицине и открытие новых аллотропных модификаций углерода (фуллерены, карбин, нанотрубки, графен и др.) [1-4]. Так, добавление в полимерную матрицу углеродных нанотрубок придает полученному материалу принципиально новые свойства, обусловленные уникальными характеристиками нанотрубок. Например, одностенные нанотрубки имеют модуль Юнга 320-1470 ГПа [5], многостенные нанотрубки имеют модуль Юнга 270-950 ГПа [6]. Таким образом, открывается возможность создания на основе полимеров и присадок углеродных нанотрубок композитных материалов, имеющих принципиально новые характеристики, которые способны обеспечить только присадки наноструктур.

Основная трудность, стоящая на пути решения этой проблемы, заключается в необходимости обеспечения хорошего механического сопряжения между поверхностью нанотрубки и материалом. Для преодоления этой трудности необходимо создание химической связи между поверхностью нанотрубок и матрицы, что требует поверхностной функционализации нанотрубок.

Известно, что фуллерены и нанотрубки легко модифицируются различными прекурсорами с получением декорированных наноструктур, в которых прекурсоры фиксируются на поверхности наноструктур химическими связями. Как оказалось, этим не исчерпываются трансформативные способности наноструктур. Установлено, что фуллерены и нанотрубки могут реагировать не только с аналогами и различными прекурсорами, но и друг с другом с образованием уникальных симбиозных структур – нанотрубок, внутри которых находят-

ся фуллерены. Эти структуры были получены при лазерном испарении графита с металлическими катализаторами [7]. Нанопиподы — это гибридные системы, состоящие из углеродной нанотрубки (стручка) с молекулами или атомами (горошинами), размещенными в ее полости. Вместо фуллеренов внутри нанотрубок могут капсулироваться и другие вещества в различных фазовых состояниях [8-10]. Примером является недавнее открытие явления самоорганизации молекул воды, помещенных внутрь углеродной нанотрубки диаметром 1.05 нм, в цепочки и их замерзание при температуре системы 130-138°С [11-13]. Такая самоорганизация и удерживание веществ внутри нанотрубок с выстраиванием их в цепи, по-видимому, имеет общую основу с формированием пиподов.

Модификация наноструктур с формированием заданных функциональных групп является эффективным приемом вовлечения этих соединений в практическую область и формирование новых материалов с заданными свойствами [14, 15]. Модификация углеродных структур с включением гетероатомов непосредственно в углеродный остов также обеспечивает расширение функциональных возможностей наноструктурных частиц [16-20]. Одним из методов функционализации углеродных материалов является введение производных фосфина [21-23]. Они являются важными лигандами в координационной химии, особенно в элементоорганических соединениях. Фрагменты фосфинов часто являются ценными прекурсорами для получения негорючих материалов, смазочных добавок, экстрагентов и флотационных реагентов [24].

Альтернативный метод модификации наночастиц – вовлечение в синтез наноструктур комплексных субстратов, содержащих целевые декорирующие фрагменты, до настоящего времени не получил системного развития. В этом принципе модифицирования углеродных структур гетероатомный компонент – трифенилфосфин координирован с субстратами перед действием низковольтных импульсных разрядов (предразрядно). Трифенилфосфин является орбитальноконтролируемым (мягким) основанием [25]. При поликонденсации хлорметанов PPh₃ выполняет три функции: электронодонорного компонента в комплексах с субстратами, замещая одну из нуклеофугных групп в субстратах (мягких кислотах), повышая их реакционную способность; источника водорода, обеспечивая межмолекулярное элиминирование HCl, а также источника фрагментов наноструктур для функционализации активных частиц, образующихся при действии низковольтных импульсных разрядов в жидких средах. Таким образом, в индуцированной низковольтными разрядами поликонденсации участвуют не индивидуальные хлорметаны, а донорно-акцепторные комплексы субстратов с трифенилфосфином. Предварительные результаты по активирующему действию трифенилфосфина на субстраты приведены в работах [26, 27].

В настоящем сообщении приводится карта распределения элементов (SEM-EDS mapping) в наноструктурах, а также термоадсорбционное (Direct EGA-MS) определение состава компонентов твердых структур, полученных индуцированной низковольтными разрядами поликонденсации комплексов хлорметанов с трифенилфосфином. По карте распределения элементов наноструктур полученных при действии низковольтных импульсных разрядов на комплексные субстраты оценивается содержание элементов (С, Р, Сl) в локальных областях и на всей поверхности наноструктур. По спектрам термодесорбшионного анализа определен состав образовавшихся нелетучих продуктов и компонентов, распределенных в твердой фазе. При этом порядок проявления фрагментов в спектре с учетом их молекулярной массы использован для оценки возможности взаимодействия компонентов с поверхностью наноструктур (декорированные наноструктуры) или нахождения компонентов в полости наноструктур (капсулированные компоненты).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для проведения эксперимента использовались реактивы: дихлорметан (температура кипения 39.6°С, 99.9 мол. %), трихлорметан (температура кипения 61.2°С, 99.9 мол. %), тетрахлорметана (температура кипения 76.7°С, 99.9 мол. %) и трифенилфосфин (температура кипения 377°С., 99.0 мол. %). В опытах индуцированной низковольтным разрядами поликонденсации исследовались бинарные системы CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, и CCl_4 с PPh₃ (9 мас. %). Для иллюстрации вклада вносимое PPh₃ в изменение элементного и компонентного состава продуктов поликонденсации хлорметанов в настоящее работе приводятся результаты индуцированной разрядами поликонденсации чистого CHCl₃.

На рис. 1 показана схема экспериментальной установки с объемом 40 см³. Внутри реактора установлены графитовые электроды диаметром 6 мм. Источник постоянного напряжения 60 В (VS) емкостью 2200 мкФ использовался для генерации разрядов низкого напряжения путем изменения расстояния между электродами. Продолжительность и мощность разряда контролировали с помощью блока управления. При этих условиях энергии разряда достаточно для разрыва связей и протекания химических реакций [28]. Подробное описание блока управления разрядом и расчет энергии приведено в работе [29].

Реагент загружали в реактор при температуре окружающей среды в атмосфере гелия, чтобы предотвратить его окисление. Уровень жидкости в реакторе был намного выше, чем уровень электродов Е. Для предотвращения испарения реагента использовался обратный холодильник RC (температура 4°С). Температура в реакторе не превышает температуру кипения реагента. Образующийся газ охлаждали и улавливали в газовой ловушке (GT). Давление в реакторе атмосферное.

Для оценки эффекта добавления трифенилфосфина к хлорметану на конверсию под действием низковольтного разряда были исследованы воздействия реагентов и реагентов с добавлением трифенилфосфина в плазму. В табл. 1 представлены экспериментально измеренные значения конверсии, выхода газа и твердых продуктов для соответствующих систем.

Термодесорбционный анализ (Direct EGA-MS) для состав твердых продуктов выполняли на программируемом по температуре пиролизере Double-Shot EGA/PY-3030D (Frontier Laboratories, Япония), встроенном в GC-MS QP-2010Plus (Shimadzu, Япония). Для проведения анализа загружали 100 мкг образца в чашу из нержавеющей стали и погружали в кварцевую трубку для пиролиза. Кварцевая трубка была окружена трубчатой печью, которая обеспечивала равномерный нагрев. Первый этап анализа – выдержка при 323 К в течение 10 мин, после этого образец нагревался в интервале 323–773 К (10 К/мин). На втором этапе идентификация полученных хроматографических пиков проводилась с помощью масс-селективного детектора. Ионизацию в масс-спектрометре проводили путем электронной ионизации (EI) при 70 эВ, и сканировали в диапазоне масс от 12 до 500 а. е. м. Продукты реакции идентифицировали с помощью базы данных масс-спектров NIST-11 и программы "GCMS Real Time Analysis®".

Для определения элементного состава образцов проведено исследование поверхности методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6700F (JEOL, Япония). Образцы были закреплены на держателе образца с помощью проводящей углеродной клейкой ленты и



Рис. 1. Схема экспериментальной установки. R, реактор; RC, обратный холодильник; E, электроды; M, манометр; V, клапан; GT, газоуловитель; C, муфта; SM, шаговый двигатель; D, драйвер шагового двигателя; БП – блок питания шагового двигателя; CS, датчик тока; MCS, микропроцессорная система управления; VS, источник напряжения.

покрыты пленкой Au/Pd толщиной 3 нм методом магнетронного распыления (Q150R S, Quorum, UK) для компенсации заряда, вызванного электронным пучком. Морфологические и визуальные характеристики внешнего вида визуализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Merlin, Carl Zeiss, Germany) с использованием встроенного в линзу вторичного электронного детектора при энергии ускорения электронов 5–7 кВ. Вакуум в камере микроскопа составлял ~ 10^{-6} мбар. На образцы наносили проводящий слой золота толщиной 20 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные изображения твердых структур (рис. 2) показывают, что при действии низковольтных разрядов на комплексную систему $CH_2Cl_2 + PPh_3$ просматриваются области наноструктур, которые имеют несимметрично организованные по форме участки структур (вискеры, ламели и др). Эти области сильно разнятся элементным составом (табл. 2). Участок структур на электронном изображении (рис. 2) в области спектра *3* имеет форму ламелей с содержанием фосфора и углерода 26.3 и 73.7 ат. % соответственно. В этих наноструктурах атомы фосфора равно-

Таблица 1. Характеристики трансформации трихлорметана и бинарных систем с PPh₃

Субстрат	Время реакции, мин	Конверсия, % мас.	Выход газа, % мас.	Выход твердых продуктов, % мас.
$CH_2Cl_2 + PPh_3$	20	33	41	58
CHCl ₃	30	22	30	69
$CHCl_3 + PPh_3$	20	35	34	65
$CCl_4 + PPh_3$	20	71	45	54



Рис. 2. Электронное изображение твердого продукта поликонденсации CH₂Cl₂ + PPh₃.



Рис. 3. Карта ЭДС для CH₂Cl₂ + PPh₃. С – красный, Cl – бирюзовый, Р – фиолетовый.

мерно распределены на всем участке (рис. 3). Участок карты (рис. 2, спектр 2) образован структурами с низким содержанием фосфора (содержание углерода, хлора и фосфора равно 94.8, 0.5 и 4.7 ат. % соответственно).

Высокое содержание фосфора и низкое содержание хлора (рис. 3) в твердофазных продуктах индуцированной поликонденсации системы $CH_2Cl_2 + PPh_3$ обусловлены участием PPh₃ как непосредственно в формировании цепочки наноструктур (образовании связей C–P), так и в декорировании образующихся структур фосфорсодержащими фрагментами.

Результаты трансформации CHCl₃ приводятся для иллюстрации изменений характеристик транс-

Таблица	2. Соотношен	ние элементо	3 B	твердом	про-
дукте пол	ликонденсаци	и $CH_2Cl_2 + PI$	h3	, ат. %	

Элемент	Номер спектра				
Shemeni	1	2	3		
С	97.1	94.8	73.7		
Cl	0.6	0.5	_		
Р	2.3	4.7	26.3		

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 56 № 1 2022

формации хлорметанов, вносимых трифенилфосфином. Из сравнения локальных областей (табл. 3. спектры 10-12 и 4-9) твердофазных продуктов хорошо прослеживается влияние добавок трифенилфосфина на элементный состав. При индуцированной поликонденсации чистого трихлорметана образуются структуры (рис. 4, спектр 9) в форме кактуса с диаметром 15-25 мкм с содержанием углерода 56.8 ат. % и высоким содержанием хлора – 43 ат. %. Эти шары соединяются одиночными (диаметр 400-600 нм) и сплетенными (диаметр до 7 мкм) нитями с содержанием углерода и хлора 84.3 ат. % и 15.7 ат. % соответственно (спектр 6). Наноструктуры индуцированной низковольтными разрядами поликонденсации бинарной системы CHCl₃ + PPh₃ (рис. 5) значительно отличаются от структур поликонденсации чистого CHCl₃ (рис. 6) очень низким содержанием хлора (0.6-0.9 ат. %). По форме локальные группировки структур имеет вид длинных трубок (спектр 10) или мелкодисперсных частиц (спектры 11, 12).

Эффект трифенилфосфина особенно ярко проявляется при поликонденсации CCl₄. Без "предразрядной" активации PPh₃ тетрахлорметан трансформируется очень медленно [26]. В при-

Элемент	Номер спектра								
Shemeni	4	5	6	7	8	9	10	11	12
С	98.3	81.3	84.3	93.5	98.4	56.8	94.8	100.00	95.3
Cl	1.7	18.7	15.7	6.5	1.6	43.2	0.6	_	0.9
Р	_	_	_	_	_	_	4.6	_	3.8

Таблица 3. Соотношение элементов в твердом продукте поликонденсации CHCl₃ (спектр 4-9) and CHCl₃ + PPh₃ (спектр 10-12), ат. %

сутствии PPh₃ (9 мас. %) при действии разрядов конверсия бинарной системы $CCl_4 + PPh_3$ за 20 мин достигает 71%. Основными твердофазными продуктами конденсации системы $CCl_4 + PPh_3$ являются соединения структурированного углерода — формы вискеров (рис. 7). По изображению в электронном микроскопе углеродные наноструктуры занимают основную часть твердой фазы.

При индуцированной низковольтными разрядами поликонденсации системы PPh₃ + CCl₄ добавка PPh₃ выполняет функцию предразрядного активатора и источника водорода для межмолекулярного элиминирования HCl. При трансформации комплексной системы, образование молекулярного хлора по типу α -элиминирования при фрагментации тетрахлорметана, по-видимому, затруднено ввиду легкости вовлечения элиминируемого хлора в продолжение реакции. При действии импульсных разрядов, такое элиминирование без источников водорода фактически становится обратимым [30].

Элементный анализ твердого образца показывает, что основная часть сгруппированных структур сформирована из одного углерода (рис. 8 и табл. 4, спектры 13 и 15). Только в отдельных об-



Рис. 4. Электронное изображение твердого продукта поликонденсации $CHCl_3$ (a) и $CHCl_3 + PPh_3$ (6)



Рис. 5. Карта ЭДС для CHCl₃. С – красный, Cl – бирюзовый.



Рис. 6. Карта ЭДС для CHCl₃ + PPh₃. С – красный, Cl – бирюзовый, P – фиолетовый.



Рис. 7. Электронное изображение твердого продукта поликонденсации $CCl_4 + PPh_{3.}$



Рис. 8. Карта ЭДС для CCl₄+PPh₃. С – красный, Cl – бирюзовый, Р – фиолетовый.

ластях (спектр 14) структуры включают атомы хлора (8.7 ат. %) и фосфора (4.4 ат. %).

Бинарные системы представляют собой комплексы донорно-акцепторного типа, в которых один из атомов хлора хлорметанов замещен трифенилфосфином с образованием связи P–C [26]. Образование бинарной системы ди-, три- и тетрахлорметанов с PPh₃ под действием низковольтных импульсных разрядов можно представить как S_n2 процесс (реакция (1)).

$$CH_nCl_{4-n} + Ph_3P \longrightarrow Ph_3PCH_nCl_{3-n}Cl$$
 (1)

Таким образом, в бинарных системах добавки PPh₃ выполняют роль источника фосфорсодержащих декорирующих фрагментов. При этом PPh₃ вводится в реакцию в форме компонента комплексных систем с хлорметанами перед действием низковольтных разрядов (предразрядно).

При действии низковольтных импульсных разрядов на комплексы I в растворе соответствующих хлорметанов образуются супермолекулярные углеродные структуры типа вискеров, сфер, ламелей. Атомный состав структур в локальных областях приведен в табл. 2-4. Хотя комплексы ди-, три- и тетрахлорметанов с PPh₃ близки по структуре, но образующиеся при действии разрядов структуры отличаются по морфологии, элементному и компонентному составу. Морфология структур сильно меняются при переходе от одного субстрата к другому (рис. 2, 4, 7).

В спектре термической десорбции наноструктур, полученных в индуцированной низковольтными импульсными разрядами поликонденсации дихлорметана, предразрядно активированного PPh₃, проявляется часть соединений, образование которых трудно прогнозировать. При этом внутри структур типа нанотрубок часто капсулируются компоненты в твердом, жидком и газообразном состояниях. Как показано в работах [31–33], происходит самоорганизация молекул и удерживание как простых, так и сложных веществ внутри нанотрубок и выстраивание их в цепочки (реароds), которые представляют собой структуры, состоящие из фуллеренов, капсулированных в нанотрубках.

Из спектра (табл. 5) видно, что дихлорметан при действии низковольтных разрядов трансформируется по нескольким маршрутам. В образовании трихлорметана молекула дихлорметана вовле-

Таблица 4. Соотношение элементов в твердом продукте поликонденсации CCl₄ + PPh₃, ат. %

Элемент	Номер спектра				
Shemeni	13	14	15		
С	100	86.9	100		
Cl	_	8.7	_		
Р	_	4.4	_		

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 56 № 1 2022

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 56 **№** 1 2022

кается в двух состояниях: триплетном и синглетном [26]. В триплетное состояние хлорметаны частично переходят при действии низковольтных разрядов по схеме 1 (реакция (2)). Рекомбинация дихлорметил и хлор радикала протекает безбарьерно (реакция (3))

Генерируемые хлорметильные радикалы вовлекаются в "сборку" наноструктур непосредственно на стадии релаксации или после дополнительной трансформации. Второй маршрут конверсии дихлорметана (реакция (4)) – участие в образовании трифенил(хлорметил)фосфония хлорида при действии электрических разрядов.

$$CH_2Cl_2 + Ph_3P \longrightarrow Ph_3P - CH_2ClCl$$
 (4)

Проявляющийся в спектре хлороводород, удерживаемый при десорбции до температуры 400 К, по-видимому, в структурах связан в комплексный анион с трифенил(хлорметил)фосфония хлоридом (реакция (5)) [34, 35].

$$Ph_3P - CH_2CICI + HC1 \longrightarrow Ph_3P - CH_2C1, HCI_2(5)$$

Трифенилфосфиноксил наиболее вероятно образуется после лействия низковольтных импульсных разрядов в результате окисления PPh₃ атмосферным кислородом при высушивании твердой фазы. Образование ацетонафтена, осуществляется, наиболее вероятно, сборкой валентноненасышенных активных частиц, генерируемых при действии низковольтных разрядов в жидкой среде.

Из сравнения спектров термической десорбции продуктов индуцированной низковольтными разрядами конденсации CHCl₃ (табл. 6) и

Таблица 5. Состав продуктов поликонденсации $CH_2Cl_2 + PPh_3$

Ион, *m/z*

83

262

284

183

36

277

153

 $T_{\rm max}, K$

461

728

615

749

543

713

891

CHCl₃ + PPh₃ (табл. 7) прослеживается эффект PPh₃, проявляющийся в изменении компонентного состава продуктов поликонденсации. PPh₃ драматически изменяет спектр термической десорбшии наноструктур, получаемых при индушировании низковольтными разрядами поликонденсации трихлорметана. Основными компонентами. появляющимися в спектре наноструктур поликонденсации трихлорметана, являются гексахлорэтан и гексахлорбензол. В спектре термодесорбции в небольших количествах появляются также гексахлорбутадиен и октахлорнафталин.

В спектре термической десорбции твердофазных продуктов поликонденсации системы CHCl₃ + + PPh₃ в качестве основных продуктов появляются трифенилфосфин, трифенилфосфиноксид и трифенилхлорметилфосфоний хлорид. В продуктах обнаруживается также хлороводород, который удерживается в твердых продуктах до температуры 850 К. Эта аномалия в поведении HCl, согласно работе [34], обусловлена связыванием HCl в комплексный анион (реакция (5)). Применение трифенилфосфина как активирующего компонента при превращении хлорметанов позволяет получать востребованные в производстве хлорсодержащие продукты, другие методы получения которых сложны [35].

Таблица 6.	Состав продуктов поликонденсации	CHCl ₃
------------	----------------------------------	-------------------

	$T_{\rm max}, {\rm K}$	Ион, <i>m/z</i>	Вещество
Вещество			
Трихлорметан	403	119	Гексахлорэтан
Трифенилфосфин	470	225	Гаксахлорбуталиен
Перхлорбензол	-		I J W
Гексахлорфульвен	497	237	Гексахлорциклопентадиен
Трифенил(хлорметил)фос- фония хлорид	614	284	Гексахлорбензол
Хлористый водород	703	57	Бис(тридецил)фталат
Оксид трифенилфосфина	785	404	Октахлорнафталин
Аценафтен	705	-10-1	OKTANIOPHAQTAINII



T _{max} , K	Ион, <i>m/z</i>	Вещество
473	83	Трихлорметан
600	36	Хлористый водород
673	284	Перхлорбензол
		Гексахлорфульвен
757	262	Трифенилфосфин
993	277	Оксид трифенилфосфина
1073	108	Трифенил (хлорметил) фос- фония хлорид

Таблица 7. Состав продуктов поликонденсации CHCl₃ + + PPh₃

В такой ситуации может нарушаться порядок
проявления компонентов или их фрагментов при
термодесорбционном анализе твердых структур.
На основе полученных результатов можно каче-
ственно представить связь между фрагментами в
твердофазной части продуктов и состав адсорби-
рованных и капсулированных компонентов.

Химический аспект эффекта трифенилфосфина особенно четко прослеживается при анализе спектров термической десорбции наноструктур, получаемых при поликонденсации системы CCl₄ + + PPh₃ под действием электрических разрядов. Фенильные фрагменты выполняют роль доноров водорода для межмолекулярного элиминирования хлороводорода и акцептором атомов хлора, поставляемых тетрахлорметаном. Образование дихлор-, трихлор-, пентахлор- и гексахлорбензолов является наглядной иллюстрацией последовательного замещения атомов водорода ароматического ядра хлором. Генерируемые под действием низковольтных разрядов активные частицы углерода формируют наноструктуры, декорированные атомами хлора и частично фрагментами трифенилфосфина. При термической десорбции, декорирующий фрагмент трифенилфосфина, обладая высокой нуклеофугностью, подвергается фрагментации с образованием трифенилфосфина. Частично, как уже отмечено, трифенилфосфин получается при фрагментации декорирующих наноструктур фосфорсодержащих фрагментов. Проявляющийся в спектрах термической десорбции трифенилфосфин оксид при индуцированной разрядами поликонденсации всех изученных хлорметанов с добавкой PPh₃ получается окислением трифенилфосфина кислородом воздуха при сушке образцов.

Из спектров термической десорбции наноструктур (табл. 8), полученных при индуцированной разрядами поликонденсации бинарной системы $CCl_4 + PPh_3$, на ряду с HCl обнаружена другая аномалия, связанная с поведением бензола в

Таблица 8. Состав продуктов поликонденсации $CCl_4 + PPh_3$

$T_{\rm max}$, K	Ион, <i>m/z</i>	Вещество
492	146	1,2-дихлорбензол
554	180	1,2,3-трихлорбензол
561	250	Пентахлорбензол
593	284	Перхлорбензол
643		Гексахлорфульвен
799	277	Оксид трифенилфосфина
997	78	Бензол

твердофазных продуктах. По физическим характеристикам бензол как низкокипящий компонент не должен присутствовать в твердофазных продуктах после сушки образцов при пробоподготовке. Остаточные количества бензола после сушки должны проявляться при температуре 350-400 К. В действительности при анализе бензол проявляется при температуре 997 К. Эта аномалия наиболее вероятно связана с нахождением бензола в капсулированном состоянии внутри нанотрубок. Молекулы бензола удерживаются в капсулах подобно кокосу (молоко внутри скорлупы) до температуры, при которой стенки или заглушки нанотрубок частично разрушаются и бензол диффундирует через эти дефекты [36, 37]. Возможна также самоорганизация молекул бензола внутри наноструктур, которая обуславливает изменения в физических свойствах бензола. Подобное явление, названное самоорганизацией молекул, недавно открыто для молекул воды [11-13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что индушированная низковольтными импульсными разрядами поликонденсация обеспечивает формирование наноструктур из хлорметанов. Форма образующихся структур изменяется в широких пределах в зависимости от содержания хлора в субстратах. Приведенные в работе результаты показывают также, что добавки трифенилфосфина не только предразрядно активируют субстраты, но и вносят принципиальные изменения в морфологию, элементный и компонентный состав твердофазных продуктов. Этот эффект PPh₃ особенно четко иллюстрируется результатами индуцированной трансформации чистых CHCl₃ и CCl₄ и их бинарных систем с трифенилфосфином. Чистый тетрахлорметан практически не реагирует при действии электрических разрядов. Конверсия бинарной системы $CCl_4 + PPh_3$ при действии низковольтных разрядов за 20 мин достигает 71 мас. %.

Трихлорметан при индуцированной низковольтными разрядами поликонденсации образует шарообразные структуры с иглами в форме кактусов диаметром 15-25 мкм, соединенные одиночными (диаметр 400-600 нм) и сплетенными (диаметр до 7 мкм) нитями. Бинарная система $CHCl_3 + PPh_3$ в тех же условиях образует наноструктуры в форме ламелей. Из сравнения спектров термической десорбции твердофазных продуктов поликонденсации CHCl₃ и CHCl₃ + PPh₃ видно, что в первом случае обнаруживаются только перхлорированные углеводороды с различным остовом (линейным, циклическим, ароматическим). При поликонденсации бинарной системы $CHCl_3 + PPh_3$ в спектрах проявляются: $CHCl_3$, $C_6 Cl_6$, трифенил(хлорметил) фосфония хлорид, а также HCl, который выделяется в температурном интервале 450-850 К. При анализе твердофазных продуктов поликонденсации систем CH₂Cl₂ + + PPh₃ методом термической десорбции также обнаруживается интенсивное выделение хлороводорода в интервале 360-800 К. Задержка появления HCl вызвана связыванием с Cl- в комплекс-

ный анион HCl₂. При нагревании во время анализа продуктов поликонденсации систем CH₂Cl₂ + PPh₃ и CHCl₃ + PPh₃ происходит медленное разложение комплекса трифенил(хлорметил)фосфония хло-

рида с твердым анионом HCl_2^- с образованием HCl [34].

В спектре термической десорбции твердофазного продукта поликонденсации системы CCl₄ + + PPh₃ обнаружены аномалия, связанная с высокой температурой выхода (997 K) бензола. Наиболее вероятно эта аномалия связана с капсулированным состоянием бензола внутри наноструктур.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24008.

Часть работы, связанная с термическим анализом, была выполнена в рамках базовой части государственного задания (тема FSWE-2020-0008, проект 0728-2020-0008).

В работе использовано оборудование УЦКП "Современные нанотехнологии" УрФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. 2004. V. 306. P. 666.

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 56 № 1 2022

- Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. // Proc. Natl Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. P. 10451.
- 3. Hersam M.C. // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 387.
- 4. Nanot S., Hároz E.H., Kim J.H., Hauge R.H., Kono J. // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 4977.
- 5. *Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S. //* Phys. Rev. Lett. T. 2000. V. 84. P. 5552.
- Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly R.F., Ruoff R.S. // Science. 2000. V. 287. P. 637.
- Smith B.W., Monthioux M., Luzzi D.E. // Nature. 1998. V. 396. P. 323.
- Loi M.A., Gao J., Cordella F., Blondeau P., Menna E., Bartova B., Hebert C., Lazar S., Botton G., Milko M., Ambrosch-Draxl C. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 1635.
- Orellana W., Vasquez S.O. // Phys. Rev. B. T. 2006. V. 74. 125419.
- Wang Y., Huang Y., Yang B., Liu R. // Carbon. 2008. V. 46. P. 276.
- 11. Agrawal K.V., Shimizu S., Drahushuk L.W., Kilcoyne D., Strano M.S. // Nat. Nanotechnol. 2017. V. 12. P. 267.
- Kurita T., Okada S., Oshiyama A. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. 205424.
- Agrawal B.K., Singh V., Pathak A., Srivastava R. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. 195420.
- 14. *Liu H.Y., Zhang L.N., Yan M., Yu J.H.* // J. Mater. Chem. B. 2017. V. 5. P. 6437.
- 15. *Yao X.P., Li J., Kong L., Wang Y. //* Nanotechnology. 2015. V. 26. P. 1.
- 16. Biju V. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 744.
- Fan W., Yung B., Huang P., Chen X. // Chem. Rev. 2017. V. 17. P. 13566.
- 18. Chen F., Cai W. // Small. 2014. V. 10. P. 1887.
- Alshehri R., Ilyas A. M., Hasan A. // J. Med. Chem. 2016. V. 59. P. 8149.
- Pooresmaeil M., Namazi H. // Colloid Surf. B Biointerfaces. 2018. V. 172. P. 17.
- Biagiotti G., Lange V., Ligi C., Caporali S., Muniz-Miranda M., Flis A., Pietrusiewicz K.M., Ghini G., Brandi A., Cicchi S. // Beilstein J. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 485.
- 22. Muleja A.A., Mbianda X.Y., Krause R.W., Pillay K. // Carbon. 2012. V. 50. P. 2741.
- 23. *Muleja A.A.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2008. V. 25. P. 20032.
- 24. Marklund A., Andersson B., Haglund P. // Chemosphere. 2003. V. 53. 1137e1146.
- 25. *Klopman G.* Chemical Reactivity and Reaction Paths. M.: Wiley, 1974.
- Bodrikov I.V., Titov E.Y., Subbotin A.Y., Grinvald I.I., Titov D.Y., Razov E.N. // Plasma Process Polym. 2020. V. 17. e1900247.
- Bodrikov I.V., Titov E.Y., Grinval'd I.I., Titov D.Y., Kurskii Y.A., Razov E.N. // High Energy Chem. 2020. V. 54. № 1. P. 72.
- Bodrikov I.V., Kut'in A.M., Titov E.Yu., Titov D.Yu., Kurskii Yu.A., Gazizulin R.R. // Plasma Process. Polym. 2018. V. 15. e1800094.
- Titov E.Y., Titov D.Y., Bodrikov I.V., Kut'in A.M., Kurskii Y.A., Gazizzulin R.R. // High Energy Chem. 2018. V. 52. № 6. P. 512.

- 30. Kovács T., Turányi T., Föglein K., Szépvölgyi J. // Plasma Chem. Plasma Process. 2005. V. 25. P. 109.
- Cao J., Wang Y., Chai J., Shi J. // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 160. P. 403.
- Smith B.W., Luzzi D.E. // Chem. Phys. Lett. 2000.
 V. 321. P. 169.
- 33. Shiraishi M., Takenobu T., Yamada A., Ata M., Kataura H. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 358. P. 213.
- 34. Nikitin K., Muller-Bunz H., Muldoon J., Gilheany D.G. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 4794.
- 35. Vetter A.C., Nikitin K., Gilheany D.G. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 5843.
- 36. Wang Z. // J. Phys. Chem. 2020. V. 124. P. 3851.
- 37. Heo S., Sinnott S.B. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. 064307.