

Обзор

02;12

Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов

© А.А. Богданов,¹ Д. Дайнингер,² Г.А. Дюжев¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия² Институт инновационных технологий, Кетен, Германия

(Поступило в Редакцию 8 июля 1999 г.)

Дано описание различных современных методов получения фуллеренов, обсуждаются причины высокой себестоимости фуллеренов и анализируются перспективы развития промышленных методов их получения.

Введение

Открытая в 1985 г. при лазерном испарении графита [1] новая аллотропная форма углерода — фуллерены вызвала большой интерес в научном сообществе. После изобретения в 1990 г. способа производства фуллеренов в макроскопических количествах [2] появился поток работ, посвященных их исследованию [3]. Уже тогда впервые были проанализированы многочисленные области возможного применения фуллеренов [4].

В последние годы велись интенсивные исследования как свойств фуллеренов и механизмов их образования, так и применений фуллеренов в самых различных областях. По многим направлениям был достигнут значительный прогресс. Современный анализ применения фуллеренов в разных областях можно найти в обзорах [5,6]. Однако ни в одной из областей не был достигнут уровень, который потребовал бы перевода производства фуллеренов на промышленную основу. В значительной

степени это связано с резким замедлением спада цены фуллеренов на мировом рынке после 1994 г. [6,7] (рис. 1).

Анализ стоимости фуллеренов, при которой возможно их широкое применение в различных областях промышленности, проведен в [7]. На рис. 2 приводятся данные из этой работы. Видно, что первыми областями применения фуллеренов могут стать фармацевтическая промышленность, производство алмазов и катализаторов. Но даже в этих областях для успешной конкуренции с существующими продуктами цены на фуллерены должны быть снижены на порядок. Высокие цены на фуллерены связаны с большой себестоимостью их производства с помощью дугового разряда [8], который является на данный момент основным поставщиком фуллеренов на рынок [5]. Чтобы понять, с чем связана большая себестоимость фуллеренов и найти возможные пути ее снижения, рассмотрим результаты исследований дугового способа производства фуллеренов и альтернативных ему методов.

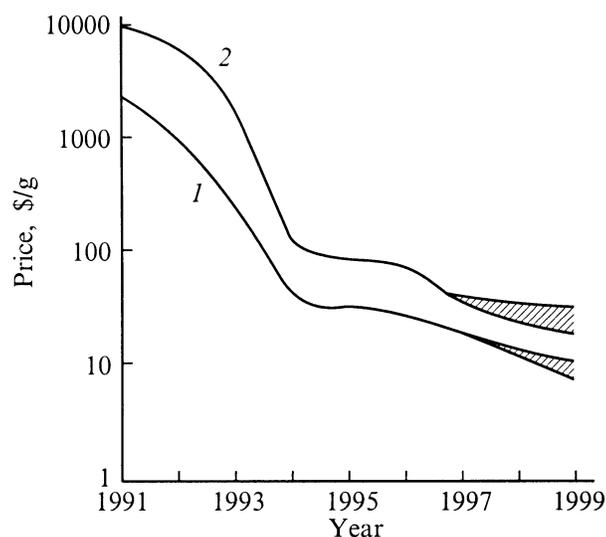


Рис. 1. Мировые цены на смесь фуллеренов (1) и чистый фуллерен C₆₀ (2).

Дуговой способ производства фуллеренов

Механизм высокой эффективности образования фуллеренов из хаотического углеродного пара дугового разряда несмотря на значительное количество работ, посвященных этому вопросу, во многом остается неясным [9,10]. Однако это не помешало провести подробные феноменологические исследования процесса образования фуллеренов в дуговом разряде с графитовыми электродами. Наиболее полные исследования проведены в работах [11–13], где были получены зависимости скорости эрозии графитового анода, скорости роста углеродного образования на катоде и содержания фуллеренов в углеродной саже α от тока дуги, рода и давления газа, величины межэлектродного промежутка. Для графитового анода диаметром 6 мм максимальные значения $\alpha = 10–15\%$ получаются при токе 80 А, давлении гелия 100 Торг и промежутке между электродами 3–5 мм.

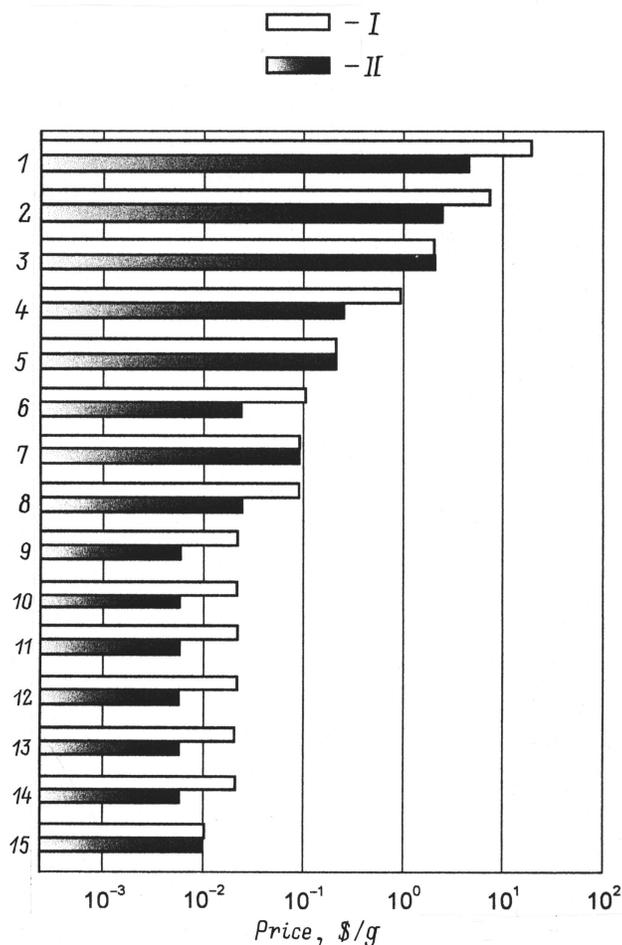


Рис. 2. Цена существующих продуктов и материалов в некоторых потенциальных областях применения фуллеренов (I) и максимальная цена фуллеренов, про которой они становятся конкурентоспособными в той или иной области (II). Области применения фуллеренов: 1 — фармацевтика, 2 — алмазы, 3 — катализаторы, 4 — нелинейные поглотители, 5 — оптические материалы, 6 — покрытия для электроники, 7 — углеродные нити, 8 — композиты, 9 — антифрикционные добавки, 10 — компоненты для резины, 11 — моющие добавки, 12 — красители, 13 — пластификаторы, 14 — полимеры высокого качества, 15 — адсорбенты.

С уменьшением и увеличением тока и давления при оптимальном межэлектродном расстоянии наблюдается спад α (рис. 3).

Фуллерены экстрагируются из углеродной сажи органическими растворителями и разделяются на гомологи либо кристаллизацией в растворе, либо с помощью хроматографии. Методы экстракции и разделения являются общими для любых способов производства фуллерено-содержащей сажи. Эффективность этих методов также необходимо увеличивать для снижения конечной цены чистых фуллеренов [8], но в данной работе мы не будем анализировать этот аспект производства.

Низкая экономическая эффективность производства фуллеренов в значительной мере определяется тем, что

в сажу переходит лишь 30–40% массы сублимировавшегося углерода [8,12]. Остальная часть высаживается на катоде и образует крупные куски спекшегося углеродного материала, не содержащего фуллерены. В настоящее время эта часть углеродного материала, а также сажа, оставшаяся после экстракции, являются отходами фуллеренового производства. Поэтому при $\alpha = 10\%$ на образование фуллеренов идет лишь 3–4% материала анода, что, естественно, приводит к сильному удорожанию фуллеренов. Отсюда ясно, что повторное использование углеродных отходов дает возможность уменьшить сырьевые затраты на производство фуллеренов и, следовательно, уменьшить цену фуллеренов [8].

Другим направлением подъема эффективности дугового способа могло бы стать повышение содержания фуллеренов в саже α . Фуллерены образуются в разлетающемся углеродном паре при последовательном росте углеродных кластеров. Такой рост сопровождается одновременным отжигом кластеров в буферном газе. Эффективность образования фуллеренов определяется концентрацией углерода, температурой газа и скоростью потока, вытекающего из межэлектродного промежутка, точнее распределением этих величин по радиусу. Очевидно, что для эффективного образования фуллеренов

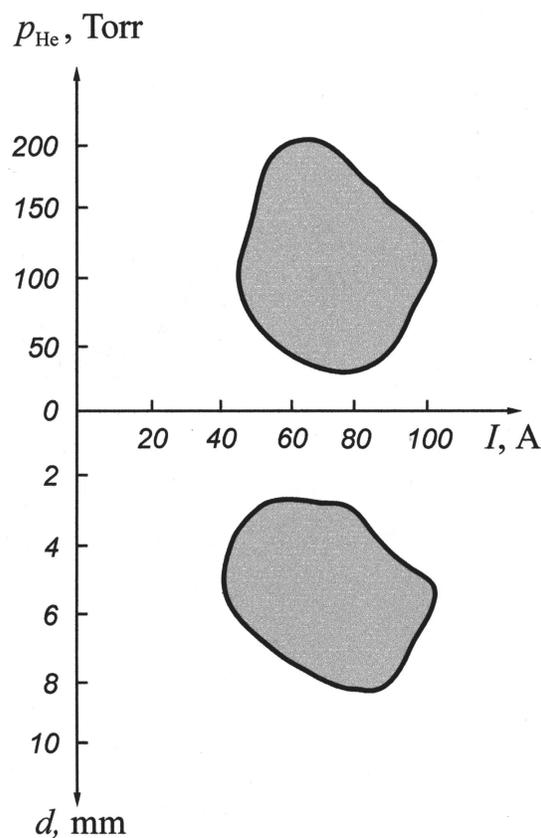


Рис. 3. Область внешних параметров дугового разряда (ток, давление гелия и межэлектродное расстояние), при которых содержание фуллеренов в саже α превышает 10%. Диаметр электродов 6 мм.

должно быть оптимальное соотношение этих трех параметров. Однако в дуге получить такое оптимальное соотношение практически невозможно, поскольку при изменении тока дуги меняются все три параметра одновременно. Поэтому вряд ли можно рассчитывать на значительное увеличение α (выше 10–15%) в стандартных дуговых реакторах, особенно после уже проведенных детальных работ по их оптимизации.

Таким образом стандартный дуговой способ производства фуллеренов исчерпал, по-видимому, все возможности повышения эффективности. Дальнейшее повышение эффективности производства фуллеренов следует искать в системах с подачей мелкодисперсного углерода, особенно с применением дешевого исходного сырья, а также в системах с комбинированным (гибридным) разрядом, где открывается возможность независимо регулировать подачу углеродного материала, температуру газа и скорость потока.

Гибридные системы и системы с подачей углеродных порошков

Гибридным схемам получения фуллеренов посвящено пока очень мало работ. В работе [14] описано применение генератора гибридной плазмы для производства фуллеренов (рис. 4). Этот генератор был разработан

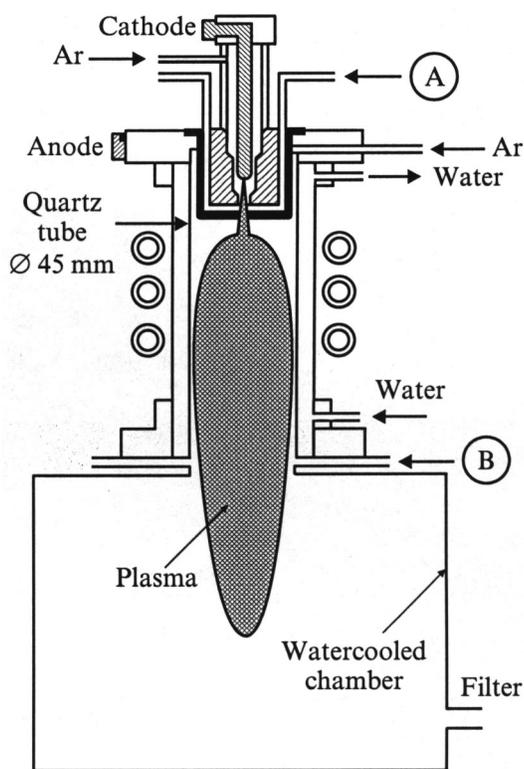


Рис. 4. Схематический вид генератора гибридной плазмы. А — ввод мелкодисперсных частиц графита в газовый поток, В — ввод аргона, охлаждающего зону реакции.

для применения в плазмохимии и детально исследован в [15]. Генератор состоит из двух последовательных ступеней: дугового плазматрона постоянного тока и радиочастотного разряда (4 MHz), рабочее давление 260–760 Torr, мощности 1-й и 2-й ступеней составляют соответственно 5 и 20 kW. В первую ступень с потоком аргона вводилась сажа в виде частиц размером меньше 10 μm . Скорость подачи углерода была 0.05–0.5 g/min. Выход фуллеренов составил 7% от собранной сажи, что является неплохим результатом. Однако оптимизация данной установки не проводилась и по непонятным причинам эта работа не получила дальнейшего развития, по крайней мере в открытой печати.

В работе [16] для производства фуллеренов был использован достаточно мощный (мощность 50–100 kW) трехфазный плазматрон переменного тока. Эксперименты проводились при атмосферном давлении. В качестве плазмообразующего газа использовались азот, аргон или гелий. Наилучшие результаты получены в гелии. Углеродный порошок вводился в реактор через плазменную зону, где он испарялся. Чем меньше были вводимые углеродные частицы, тем быстрее они испарялись. Образование фуллеренов ухудшалось, если вводимые углеродные частицы содержали водород. Авторы оценили первые результаты как обнадеживающие, поскольку можно было производить несколько килограммов сажи в час с выходом фуллеренов 1 и 0.2% соответственно для C_{60} и C_{70} .

Производство фуллеренов в пламени

Вскоре после открытия фуллеренов при лазерном испарении графита начались исследования образования фуллеренов в пламени газовой горелки [17]. Эти работы кроме научного интереса имели и четкую прикладную направленность на разработку нового способа производства фуллеренов. С самого начала было ясно, что производство фуллеренов при сжигании углеводородного сырья в горелке является более технологичным и легкоуправляемым процессом, чем синтез фуллеренов в дуговом разряде. Кроме того, этот метод особенно привлекателен из-за потенциальной возможности масштабирования. Однако необходимо было определить оптимальное топливо, подобрать состав смеси, найти такие режимы горения и конструкцию горелки, которые обеспечили бы эффективность и достаточную скорость производства фуллеренов.

С тех пор получено довольно много результатов.¹ В широком диапазоне внешних параметров исследовались процессы горения разных углеводородов (бензола, ацетилена [18–21], нафталина [22] и др.). Были получены масс-спектры продуктов горения, извлеченных с разной высоты над горелкой [21]. Исследовалось образование фуллеренов в сходных процессах при термическом разложении (пиролизе) углеводородов без доступа кисло-

¹ Недавно опубликован обзор результатов по получению фуллеренов пламенным методом с анализом перспектив этого метода [38].

рода [23]. В работе [24] была рассмотрена химия образования фуллеренов C_{60} и C_{70} в пламенах. Вскоре было обнаружено, что в пламенах образуются кроме сажи и фуллеренов также и нанотрубки [25]. Было показано, что пламена могут служить более эффективным, чем дуговой разряд, источником высших фуллеренов [26].

В одной из наиболее полных и детальных работ [20] исследовалось образование фуллеренов при горении смеси бензол–кислород–аргон (гелий или азот). В качестве топлива использовался также ацетилен. Параметры пламени изменялись в следующих диапазонах: давление в камере 12–100 Торг; атомарное отношение C/O 0.717–1.082; молярный процент $Ar(He, N_2)$ 0–50%; скорость газа над горелкой 14.6–75.4 см/с. Длительность горения для многих режимов составляла 1–3 ч. Продукты сгорания содержали сажу, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и фуллерены. В указанных диапазонах параметров были измерены зависимости содержания фуллеренов в саже от C/O , скорости газа, давления в камере, вида и концентрации газа-разбавителя и пр. (рис. 5).

Авторы [20] выяснили отличия синтеза фуллеренов в пламени от дугового синтеза: 1) в пламени молярное отношение C_{70}/C_{60} в саже больше и его можно варьировать, изменяя параметры режима; 2) в пламени образуются метастабильные изомеры C_{60} и C_{70} , окисленные фуллерены $C_{60}O$ и $C_{70}O$, гидрогенизированные фуллерены; 3) в области генерации фуллеренов присутствует кислород и водород.

Было отмечено также различное поведение сажи и фуллеренов в пламени: 1) кривизна и напряженность поверхности фуллереновых предшественников обуславливает более медленный рост фуллеренов по сравнению с сажей, поэтому в некоторых режимах фуллерены появляются дальше от горелки, чем сажа; 2) наибольшее содержание фуллеренов в саже наблюдается не в самых коптящих режимах; 3) поскольку в пламени присутствуют кислород и водород, то образовавшиеся фуллерены, как более инертные образования, выживают там, где сажа разрушается.

Важным прикладным результатом работы явилось установление диапазонов изменения содержания фуллеренов в саже в разных режимах 0.0026–20% и выхода фуллеренов по отношению к подаче углерода в разряд $2 \cdot 10^{-3}$ –0.5%. Наивысшая скорость производства фуллеренов ($C_{60} + C_{70}$) составила 0.45 г/ч в режиме: давление 69 Торг, C/O 0.989, скорость 38 см/с, гелий 25%. При этом масса фуллеренов составляла 12.2% от массы сажи. Самое большое содержание фуллеренов в саже (20%) наблюдалось в режиме: давление 37.5 Торг, C/O 0.959, скорость 40 см/с, гелий 25%.

Совокупность полученных результатов позволила авторам [20] сделать вывод о том, что "синтез в пламени не только является альтернативным методом производства фуллеренов в большом масштабе, но и дает возможность контролировать распределение продуктов в более широком диапазоне (например, отношение C_{70}/C_{60}), чем

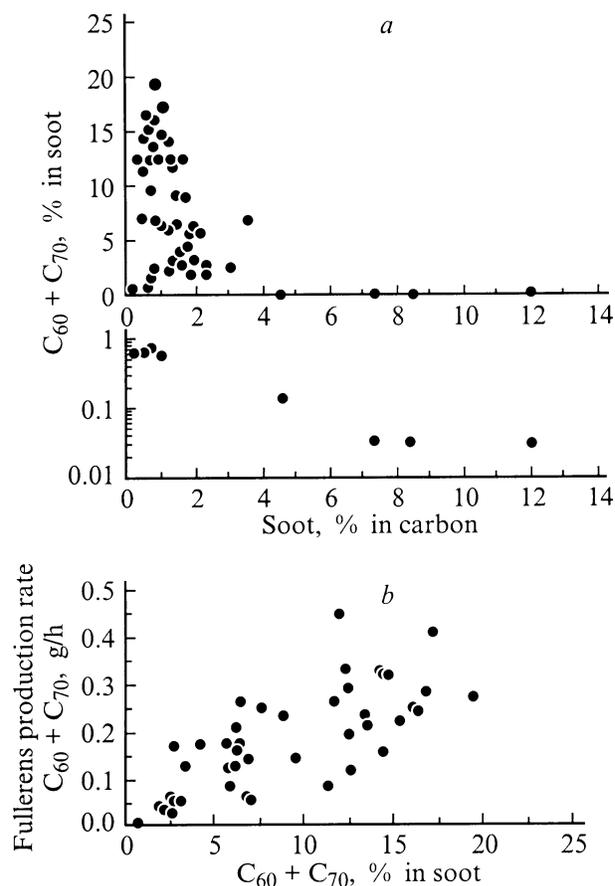


Рис. 5. Образование фуллеренов при сжигании бензола. *a* — содержание фуллеренов ($C_{60} + C_{70}$) в саже в зависимости от выхода сажи (в % от израсходованного углерода), *b* — скорость производства фуллеренов в зависимости от содержания фуллеренов в саже.

это реализуется в методе испарения". В 1992 г. при стоимости фуллеренов C_{60} в 5000 \$/г такой вывод был весьма реалистичным. В настоящее время при сравнении экономической эффективности производства фуллеренов пламенный метод существенно проигрывает дуговому. Например, наибольший выход фуллеренов в пламени составляет 0.5% от подаваемого в пламя углерода [20], что на порядок хуже, чем в дуге. Максимальный выход фуллеренов в пламени получается при низком давлении (40–79 Торг) и небольшой скорости газа над горелкой (30–50 см/с). Это означает, что абсолютная скорость образования фуллеренов в таких режимах будет очень низкой. Действительно, она составила в максимуме всего 0.5 г/ч в экспериментальной горелке диаметром 100 мм. Это также существенно ниже значений, получаемых в современных дуговых плазменных реакторах.

Однако, для того чтобы оценить перспективы развития пламенного способа производства фуллеренов, рассмотрим несколько подробнее те представления о механизме образования фуллеренов в пламени, которые можно счи-

тать достаточно надежно обоснованными [19,24]. Рост фуллеренов в пламени происходит не в реакциях коагуляции свободного углерода, начиная с малых молекул C_n , а в реакциях полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

В пламенах, богатых топливом, процесс роста больших углеводородных молекул начинается сразу за зоной окисления. В нем участвуют небольшие ароматические молекулы (бензол, нафталин и др.), а также молекулы C_2H_2 , H_2 и атомы H которые, как и ароматические молекулы, являются первичными продуктами реакции окисления. Процесс образования фуллеренов можно рассматривать как ответвление на основном пути роста плоских ПАУ в точке, где в растущую молекулу вводится значительная кривизна с помощью внутреннего пентагона. Однако низкая скорость внутримолекулярных преобразований в пламени при $T = 2000$ К (ср. с дугой) и небольшое время пребывания молекул в зоне реакции приводят к тому, что лишь очень незначительная часть коагуляций больших молекул ПАУ ведет к структурам, позволяющим дальнейший рост по направлению к фуллеренам. В основном же коагуляция ПАУ ведет в конечном итоге к образованию сажи. Отметим также, что расчет [24] показывает резкое возрастание образования фуллеренов с ростом концентрации C_2H_2 и уменьшением концентрации H_2 .

Наилучшее образование фуллеренов в пламени происходит при оптимальной температуре. С ростом давления вплоть до атмосферного происходит уменьшение выхода фуллеренов, поскольку конкуренция процессов роста фуллеренов и сажи сильно сдвигает систему в сторону усиленного сажеобразования.

Таким образом, процесс образования фуллеренов в пламени является результатом очень сложной последовательности реакций, конкурирующих с сажеобразованием. Естественно, что этот процесс определяется концентрацией реагирующих компонент, их температурой и скоростью потока, который определяет время прохождения реагирующего газа через область образования сажи и фуллеренов. При традиционной организации пламени независимо можно менять состав смеси (отношение C/O), массовый расход или давление в камере. Каждый из этих трех внешних параметров меняет в целом характер пламени, т. е. в той или иной степени изменяет все три указанных выше величины. Ситуация здесь аналогична описанной для дуги. Поэтому трудно рассчитывать на значительное увеличение эффективности образования фуллеренов в уже исследованных пламенах.

Для существенного увеличения эффективности образования фуллеренов в пламени можно предложить следующие способы модернизации.

1. Поиски и применение нового топлива с атомным отношением C/H , существенно большим, чем у бензола и ацетилена. В случае использования нестойкого или нестабильного топлива можно ввести в схему предварительную ступень для приготовления такого топлива с последующей его подачей в горелку.

2. Введение в начало зоны образования фуллеренов дополнительных реагентов, например C_2H_2 , с одновременным их прогревом.

3. Создание комбинированных схем пламя-разряд с целью независимого управления температурой в зоне образования фуллеренов. Здесь термин "разряд" используется в широком смысле, это может быть тлеющий, дуговой, радиочастотный разряды, разряды с использованием легкоионизирующейся присадки. Следует отметить, что любой разряд увеличивает не только температуру, но и концентрацию заряженных частиц в плазме, что также может оказать большое влияние на генерацию фуллеренов [27].

Кроме упомянутых методов модернизации пламенного способа можно предложить еще один способ производства фуллеренов, связанный с применением углеводородов, но без использования процесса горения. Можно пропускать поток углеводородов (или их смесь с буферным газом) через зону объемного разряда, где будет происходить возбуждение, ионизация и диссоциация исходных углеводородов. В самом разряде и при выходе из него будет происходить ассоциация исходных углеводородов с появлением больших ПАУ, фуллеренов и сажи. Преимущество такого способа заключается в возможности независимого изменения концентрации углеводородных молекул, электронной температуры и времени пребывания реагирующей смеси в зоне разряда. Кроме того, этот способ позволяет избежать необратимых потерь части топлива в результате полного окисления, которое происходит в пламени.

Образование фуллеренов при лазерном нагреве

Первые фуллерены были получены именно при лазерном испарении графита. Использовался импульсный лазер с коротким импульсом и большой плотностью мощности в импульсе [1], а количество полученных таким образом фуллеренов исчислялось миллиграммами. Работы, в которых для получения значительных количеств фуллеренов, использовался бы лазер непрерывного действия, нам пока неизвестны. По нашему мнению, метод получения фуллеренов при лазерном испарении графита в ближайшее время вряд ли будет иметь технические перспективы. Конечно, при лазерном испарении не будет образовываться катодный депозит и большая часть испарившегося углерода будет переходить в сажу, но "цена" единицы "лазерной мощности" всегда будет существенно превышать соответствующую величину мощности электрической, а кроме того, эффективность и даже принципиальная возможность получения фуллеренов при непрерывном испарении графита под действием лазерного излучения требует экспериментальной проверки.

Образование фуллеренов при испарении графита сфокусированным солнечным излучением

Такой способ получения фуллеренов был предложен и реализован в работах [28,29]. Авторы [28] считали, что основной причиной сравнительно низкого выхода фуллеренов в дуговом разряде может являться мощное ультрафиолетовое излучение дуги, которое стимулирует образование из фуллеренов нерастворимых частиц. Использование для нагрева графита концентрированного солнечного излучения позволяет избежать вредного воздействия ультрафиолетового излучения дуги. В [28,29] были получены лишь небольшие количества фуллеренов ($\sim mg$). Авторы объявили о продолжении работ, однако дальнейшего развития эти работы так и не получили.

Химические способы синтеза фуллеренов

Управляемый химический синтез фуллеренов может представлять значительный интерес по двум причинам. Можно надеяться, что в ходе такого синтеза будут образовываться только молекулы фуллерена заданного размера C_n и, более того, только определенный изомер C_n . Это позволит исключить стадию разделения синтезируемых фуллеренов. В этом случае химический синтез может оказаться очень эффективным при получении высших фуллеренов, которые при стандартном дуговом синтезе получаются в очень малых количествах.

Открытие фуллеренов стимулировало появление большого числа работ, посвященных синтезу молекул и структур, либо целиком состоящих из атомов углерода, либо с преобладающим количеством атомов углерода [30,31]. Одним из направлений в этих работах было получение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с включением в плоскую сетку бензольных колец одного или нескольких пятиугольников. Первым (еще до открытия фуллеренов) был синтезирован кораннулен $C_{20}C_{10}$ [32], затем последовали изомеры $C_{30}H_{12}$ [33] и $C_{36}C_{12}$ [34]. Поскольку углеродный скелет некоторых изомеров $C_{30}H_{12}$ идентичен половине молекулы C_{60} , то такие изомеры получили название полубакмистерфуллерена (ПБФ). Даже если отвлечься от того, что разработанные методы синтеза ПБФ позволяют получать пока миллиграммы чистого вещества [35], димеризация полученных ПБФ с образованием C_{60} требует определенной перестройки связей [33], что ставит под сомнение реальную осуществимость этого процесса.

Фуллерены и шунгиты

В 1992 г. появилось сенсационное сообщение из Аризонского университета США [36] о том, что в карельских шунгитах обнаружены фуллерены. Поскольку природные

запасы шунгитов весьма велики, то это вселяло большие надежды на получение больших количеств дешевых фуллеренов. Постепенно эти надежды почти полностью рассеялись. В обзоре [37] приводятся сведения, что количество фуллеренов в шунгитах составляет 1–10 ppm. Те исследования, которые обнаруживали значительное количество фуллеренов в шунгитах, как правило, работали с масс-спектрометрами, в которых образец шунгита превращался в пар с помощью лазерного испарения, при котором естественно ожидать образования фуллеренов.

Заключение

Перспективы применения фуллеренов как материала будущего для многих областей науки и техники связаны с получением больших количеств дешевых фуллеренов. По этой причине в средствах массовой информации, и, в частности, в Интернете, регулярно появляются сообщения из различных стран об "изобретении" новых способов производства фуллеренов. Как правило, авторы этих изобретений скрывают их суть за ширмой know-how и дальше рекламных заявлений дело не идет. По нашему мнению, перспективы уменьшения себестоимости фуллеренов есть и связаны они с использованием гибридных методов получения фуллереносодержащей сажи. Однако реализация этих методов в промышленных масштабах требует еще значительного количества научных исследований.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 98056).

Список литературы

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162–163.
- [2] Kraetschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D. // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354–358.
- [3] Braun T., Osawa E. // Fullerene Sci. Technol. 1997. Vol. 5. N 1. P. iii.
- [4] Fullerene (Technologie-Analyse) VDL Technologiezentrum / Ed. H. Eickenbusch, P. Hartwich. Physikalische Technologien, 1993.
- [5] Withers J.C., Loutfy R.O., Lowe T.P. // Fullerene Sci. Technol. 1997. Vol. 5. N 1. P. 1–31.
- [6] Vul' A.Ya., Huffman D.R. // Mol. Mat. 1998. Vol. 10. P. 37–46.
- [7] Yadav T. Proc. Symp. on Recent Advances in Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials / Ed. R. Ruoff, K. Kadish. The Electrochemical Society Proceedings Series, 1994. Vol. PV94-24. P. 111–119.
- [8] Yadav T. // Ibid. P. 120–131.
- [9] Dyuzhev G. // Mol. Mat. 1996. Vol. 7. P. 61–68.
- [10] Goroff N.S. // Acc. Chem. Res. 1996. Vol. 29. N 2. P. 77–83.
- [11] Parker D.H., Wurz P., Chatterjee K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 7499–7503.
- [12] Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 76–90.

- [13] *Belz T., Find J., Herein D.* et al. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1997. Vol. 101. P. 712–725.
- [14] *Yoshie K., Kasuya Sh., Eguchi K., Yoshida T.* // *Appl. Phys. Lett.* 1992. Vol. 61. N 23. P. 2782–2783.
- [15] *Yoshida T., Tani T., Nishimura H., Akashi K.* // *J. Appl. Phys.* 1983. Vol. 54. P. 640–646.
- [16] *Fulcheri L., Schwob Y., Fabry F., Flamant G.* // 5th European Conf. on Thermal Plasma Process. St. Petersburg, 1998. P. 216.
- [17] *Gerhardt Ph., Loeffler S., Homann K.-H.* // *Chem. Phys. Lett.* 1987. Vol. 137. P. 306–310.
- [18] *Howard J.B., McKinnon J.T., Makarovskiy Y.* et al. // *Nature.* 1991. Vol. 352. P. 139–141.
- [19] *Howard J.B., McKinnon J.T., Johnson M.T.* et al. // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96. P. 6657–6662.
- [20] *Howard J.B., Lafleur A.L., Makarovskiy Y.* et al. // *Carbon.* 1992. Vol. 30. N 8. P. 1183–1201.
- [21] *Baum Th., Loeffler S., Loeffler Ph.* et al. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96. N 7. P. 841–856.
- [22] *Bachman M., Griesheimer J., Homann K.-H.* // *Chem. Phys. Lett.* 1994. Vol. 223. P. 506–510.
- [23] *Taylor R., Langley G.J., Kroto H.W., Walton D.R.M.* // *Nature.* 1993. Vol. 366. P. 728–731.
- [24] *Pope Ch.J., Marr J.A., Howard J.B.* // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 11 001–11 013.
- [25] *Duan H.M., McKinnon J.T.* // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. N 49. P. 12 815–12 818.
- [26] *Richter H., Labrocca A.J., Grieco W.J.* et al. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101. P. 1556–1560.
- [27] *Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Каратаев В.И.* // *Письма в ЖТФ.* 1999. Т. 25. Вып. 5. С. 35–40.
- [28] *Chibante L.P.F., Thess A., Alford J.M.* et al. // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 8696–8700.
- [29] *Field C.L., Pitts J.R., Hale M.J.* et al. // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 8701–8702.
- [30] *Diederich F., Rubin J.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992. Vol. 31. N 9. P. 1101–1123.
- [31] *Diederich F.* // *Nature.* 1994. Vol. 369. P. 199–207.
- [32] *Barth W.E., Lawton R.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. Vol. 88. N 2. P. 380–381.
- [33] *Rabideau P.W., Abdourazak A.YH., Folsom H.E.* et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. N 17. P. 7891–7892.
- [34] *Scott L.T., Bratcher M.S., Hagen S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118. N 36. P. 8743–8744.
- [35] *Hagen S., Bratcher M.S., Erickson M.S.* et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. Vol. 36. N 4. P. 406–408.
- [36] *Buseck P.R., Tsipurski S.J., Hettich R.* // *Science.* 1992. Vol. 257. N 7. P. 215–217.
- [37] *Ozawa E.* // *Fullerene Sci. Technol.* 1999. Vol. 7. N 4. P. 637–652.
- [38] *Ozawa M., Deota P., Ozawa E.* // *Fullerene Sci. Technol.* 1999. Vol. 7. N 3. P. 387–409.