

УДК 544.032.2:546.26

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ФУЛЛЕРИТОВ C₆₀ И C₇₀© 2021 г. Р. М. Никонова^{1, *}, В. И. Ладьянов¹, С. Ш. Рехвиашвили², А. В. Псху²¹Научный центр металлургической физики и материаловедения УдмФИЦ УрО РАН,
г. Ижевск, Россия²Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,
г. Нальчик, Россия

*E-mail: rozamuz@udman.ru

Поступила в редакцию 29.03.2020 г.

После доработки 20.05.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и УФ-спектроскопии исследованы термические свойства фуллеренов и фуллеритов C₆₀ и C₇₀. Показано, что фуллерит C₇₀ более стабилен по сравнению с C₆₀ (на ~150°C), что обусловлено различной геометрией фуллеренов и более сильным межмолекулярным взаимодействием. Полученным экспериментальным результатам дана качественная и количественная интерпретация, основанная на вычислении энергии взаимодействия между двумя молекулами фуллерена.

DOI: 10.31857/S0040364421020101

ВВЕДЕНИЕ

Всесторонние исследования теплофизических свойств фуллеритов начались с момента создания полупромышленных установок их получения [1–3]. Данные о предельных температурах, при которых фуллериты сохраняют свою структуру, носят как фундаментальный, так и прикладной характер. С практической точки зрения эти исследования являются основополагающими при разработке технологий применения фуллеритсодержащих материалов, в частности нанокремнистого модифицирования металлических сплавов (при введении в жидкую фазу как самих фуллеритов, так и возможно более термически стабильных фуллеренсодержащих модификаторов), использования фуллеренсодержащих порошковых композитов и других новых перспективных конструкционных материалов.

Термическая стабильность фуллеритов зависит от ряда факторов [4–11]. В частности, это их возгонка в условиях вакуума, окисление фуллеренов при нагреве на воздухе, фотоиндуцированное окисление уже при комнатной температуре и др. Известно, что фуллерит как конденсированная фаза является молекулярным кристаллом, который образуется за счет сил Ван-дер-Ваальса. Из-за высокой степени возгонки вследствие низкой энтальпии сублимации фуллеритов C₆₀ и C₇₀ (соответственно 183.7 кДж/моль и 200.3 кДж/моль при температуре 298.15 К [3]) по сравнению с графитом (717 кДж/моль при 298.15 К) фуллериты начинают разрушаться уже при температурах более 250–400°C. При нагревании фуллериты легко переходят в газовую фазу, при этом сама поляя

молекула фуллерена, образованная прочными C–C и C=C ковалентными связями, является устойчивой и не распадается на атомы [12–14].

Термодеструкция молекул фуллеренов при нагреве в окислительной атмосфере (воздух, низкий вакуум) может наблюдаться уже при температурах от 250°C [15]. Фуллерит как хороший адсорбент легко заполняется различными газами, прежде всего кислородом. Образование оксидов C₆₀O, C₆₀O₂, C₇₀O и др. при взаимодействии атомов кислорода и углерода приводит к деформации углеродного каркаса молекул фуллеренов и последующему его разрушению. В защитной атмосфере фуллериты C₆₀ в конденсированном состоянии, согласно различным экспериментальным данным, являются устойчивыми до 400–1100°C [3–11]. Значительные расхождения литературных данных обусловлены главным образом способом их получения, использованием различных методических подходов: прямых дифракционных и косвенных структурно-чувствительных. Специфика некоторых методов анализа подразумевает непрерывный нагрев фуллеритов, или же анализ проводится после нагрева образцов при комнатной температуре после их охлаждения.

Большинство опубликованных работ посвящено исследованию влияния высокой температуры на структуру фуллерита C₆₀. Из их анализа можно сделать вывод о том, что при температуре ~900°C начинается происходить деформация отдельных молекул. Здесь основной причиной являются примеси, которые вступают в химические реакции с атомами углерода. Поэтому среда, в ко-

торой проводится нагрев фуллеритов, имеет принципиально важное значение. Как правило, в экспериментах используется динамический вакуум или инертная среда (Ar, He).

Экспериментальных данных по фуллериту C_{70} существенно меньше. Сравнительные исследования термических изменений структуры фуллеритов C_{60} и C_{70} , выполненные в одинаковых экспериментальных условиях, вообще отсутствуют. Молекула C_{70} , имеющая форму вытянутого эллипсоида, отличается от молекулы C_{60} дополнительным кольцом из 10 атомов углерода в экваториальной части. Это приводит к уменьшению кривизны поверхности молекулы C_{70} , и, как следствие, наблюдается более существенная делокализация двойных связей. На концах молекулы C_{70} (в “полюсных чашках”) распределение двойных и одинарных связей и их длины аналогичны молекуле C_{60} . Согласно квантово-механическим расчетам, в C_{60} все 30 двойных связей $C=C$ активны, у молекулы C_{70} только 10 наиболее активных $C=C$ связей — по 5 на каждой из “полюсных чашек” [7]. По данным [16], дополнительное кольцо из атомов углерода в молекуле C_{70} содержит атомы с максимальной химической активностью, что объясняется наличием неспаренных электронов.

В связи с общей актуальностью всех перечисленных выше вопросов целью настоящей работы являлось экспериментальное и теоретическое изучение термической стабильности фуллеритов C_{60} и C_{70} . Очень важным является то, что экспериментальные исследования всех образцов в работе проводились в одинаковых условиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовались фуллериты C_{60} (99.5%) и C_{70} (>98%), которые были получены в Институте органической химии (г. Нижний Новгород, “Фуллерен-центр”). Методом термогравиметрии проведена оценка остаточного толуола в C_{70} , содержание которого составило менее 1%. Образцы массой 120 мг таблетировались при давлении $P = 400$ МПа, диаметр и высота таблеток — 8 и 5 мм соответственно. Отжиг образцов проводился в интервале температур от 500 до 1050°C в течение 30 мин в закрытых графитовых тиглях (среда CO или CO_2 в зависимости от температуры, для простоты далее по тексту CO). Точность поддержания температуры составляла $\pm 5^\circ C$. Длительность отжига определяет общее количество испарившихся фуллеренов, но не влияет на интенсивность процесса испарения, которая зависит только от температуры. Поэтому в экспериментах была выбрана одна оптимальная длительность отжига для обоих типов образцов. Сравнимые фуллериты C_{60} и C_{70} для минимизации

погрешностей устанавливались в печь при определенной температуре одновременно.

Часть экспериментов была выполнена на дополнительно пересублимированных образцах. В этом случае исходные образцы с целью их очистки от примесей возгонялись в кварцевых трубках в вакууме, длина трубок — 28 см. Возгонка фуллеренов проходила на холодный конец трубки при разности температур на концах $\Delta T = 40-900^\circ C$. После их пересублимации образцы-таблетки отжигались описанным выше способом. После возгонки остаточный толуол в образцах не обнаруживался.

Термическая стабильность фуллеритов изучалась при комнатной температуре на образцах после нагрева (в остатке) и без учета возможного испарения фуллереновых молекул в процессе этого нагрева. Рентгеноструктурные исследования проводились с применением дифрактометра ДРОН-6 (CuK_α -излучение) до и после отжига образцов. Устойчивость структуры молекул фуллеренов к температурным воздействиям определялась по данным УФ-спектроскопии и качественному химическому анализу по интенсивности окрашивания растворов фуллеренов в толуоле (рис. 1). С помощью абсорбционной спектрофотометрии проводилась количественная оценка стабильности молекул фуллеренов по методике [17] с использованием спектрофотометра Lambda 650. Имела место хорошая повторяемость экспериментов. Погрешность количественного анализа массовой доли фуллеренов n составила менее 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы сравниваемых фуллеритов C_{60} и C_{70} в исходном состоянии и после их отжига при температурах 800, 900, 950 и 1000°C. В исходном состоянии фуллерит C_{60} характеризуется ГЦК-структурой. Фуллерит C_{70} — это смесь ГЦК-, ГПУ-структур, а также толуолсодержащих кристаллосольватов $C_{70}-(C_6H_5CH_3)_n$. Наличие последнего обусловлено присутствием остаточного толуола. Исследования показали, что отжиг образцов C_{70} приводит к инконгруэнтному плавлению $C_{70}-(C_6H_5CH_3)_n$ и уменьшению количества ГПУ-фазы; после отжига при температуре 400°C фуллериты C_{70} представляют собой ГЦК-фазу.

С ростом температуры отжига наблюдается разупорядочение кристаллической структуры фуллеритов C_{60} и C_{70} . Увеличение температуры отжига как для C_{60} , так и для C_{70} приводит к росту рентгеноаморфной составляющей дифрактограмм. При этом видно, что фуллерит C_{70} более стабилен, чем фуллерит C_{60} . После отжига при 900–1000°C на дифрактограммах фуллерита C_{60} наблюдается только рентгеноаморфное гало, то-

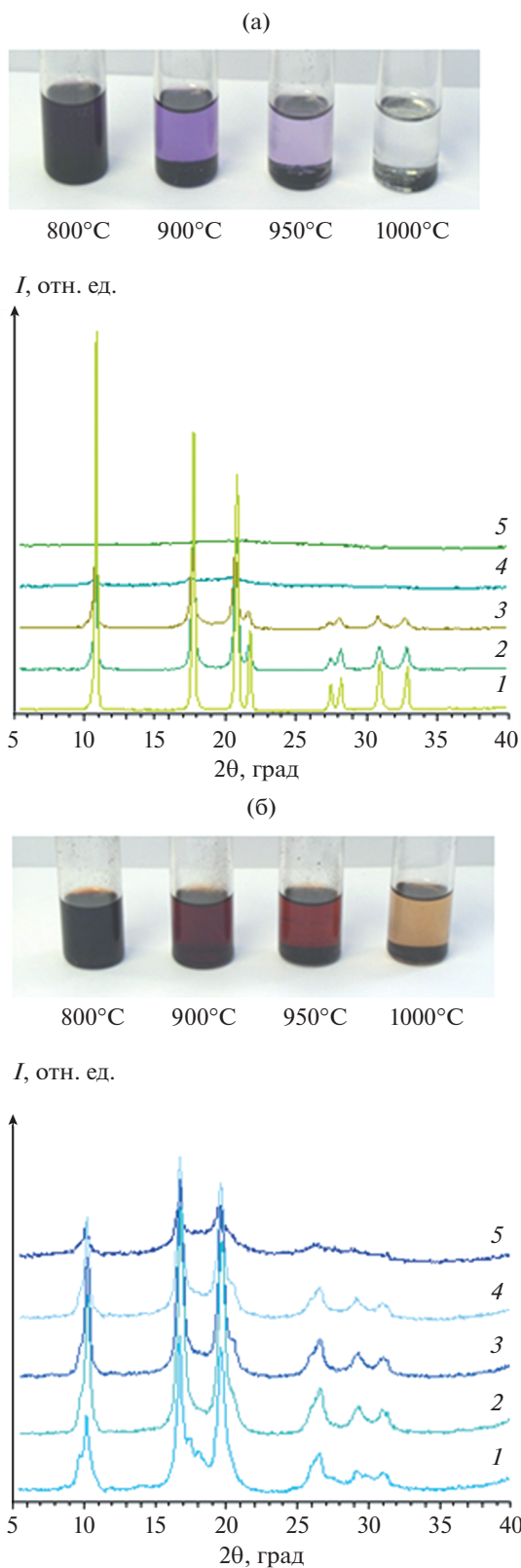


Рис. 1. Влияние температуры отжига на изменение структуры фуллеритов C_{60} (а) и C_{70} (б): 1 – исходное состояние, 2 – отжиг при $800^{\circ}C$, 3 – $900^{\circ}C$, 4 – $950^{\circ}C$, 5 – $1000^{\circ}C$; ГЦК-структура, $a = 14.16 \text{ \AA}$ (а), 14.99 \AA (б).

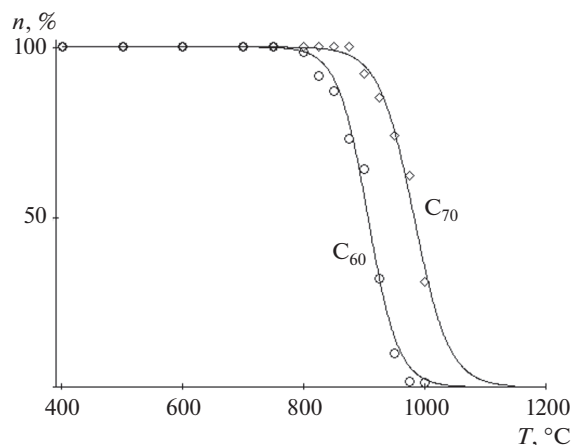


Рис. 2. Изменение массовой доли фуллеренов после отжига при различных температурах в течение 30 мин.

гда как для C_{70} еще видны отражения от основных кристаллических плоскостей.

Разрушение кристаллической структуры фуллерита при высоких температурах сопровождается изменением молекулярного состояния. На рис. 1 показаны фотографии растворов фуллеренов в толуоле, которые были приготовлены после отжига при различных температурах. Можно видеть, что интенсивность окрашивания растворов C_{70} более ярко выражена. По растворам фуллеренов в толуоле методом УФ-спектрофотометрии проведена количественная оценка массовой доли фуллеренов C_{60} и C_{70} после отжига. Результаты представлены на рис. 2. Кривые на этом рисунке соответствуют аппроксимирующей функции

$$n(T) = 50 \left[1 + \text{th} \left(\frac{T_1 - T}{T_2} \right) \right],$$

где эмпирические параметры T_1 , T_2 характеризуют термическое разрушение образцов и вычисляются методом наименьших квадратов.

Разрушение фуллеренов происходит в узком температурном интервале (рис. 2), критическая температура которого зависит от типа фуллеренов. В целом сравниваемые образцы имели различные критические температуры T_c разрушения: в среднем $900^{\circ}C$ для C_{60} и $975^{\circ}C$ для C_{70} . После дополнительной пересублимации сравниваемых фуллеритов, т.е. после их эффективной очистки от примесей, значение критической температуры для C_{60} не изменяется, тогда как для C_{70} наблюдается увеличение T_c вплоть до $1050^{\circ}C$. Таким образом, фуллерит C_{70} при одинаковых условиях не менее чем на $150^{\circ}C$ термически стабильнее C_{60} . Здесь важно заметить, что даже при более высокой чистоте фуллерита C_{60} его термическая стабильность оказывается ниже по сравнению с C_{70} .

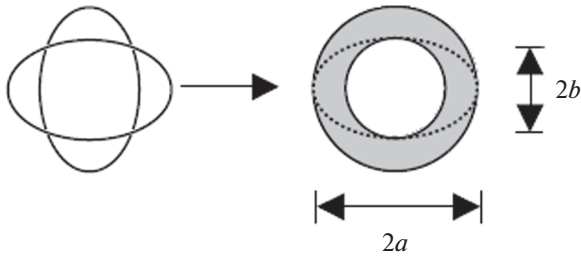


Рис. 3. Модель свободно вращающейся молекулы C_{70} .

При низких температурах молекулы C_{60} и C_{70} в твердой фазе совершают либрационные колебания и одноосное вращение. По мере увеличения температуры возникает квазисвободное вращение фуллеренов, а также резко возрастают частота и амплитуда внутримолекулярных колебаний атомов углерода [18–20]. Дальнейшее увеличение температуры приводит сначала к разрыву отдельных межмолекулярных связей в кристалле, а затем к разрушению самих молекул фуллерена. Поэтому в данных экспериментах массовая доля уцелевших после отжига фуллеренов, как и спектры на рис. 1, служит показателем термической устойчивости фуллерита.

Объяснить разницу в термической стабильности фуллеритов C_{60} и C_{70} можно, если рассчитать равновесную энергию связи между двумя отдельными молекулами. Для этих целей можно использовать подход [21], в рамках которого потенциальная энергия взаимодействия двух одинаковых полых сферических молекул дается формулой

$$U(s) = -\alpha \left[\frac{1}{s(s-1)^3} + \frac{1}{s(s+1)^3} - \frac{2}{s^4} \right] + \beta \left[\frac{1}{s(s-1)^9} + \frac{1}{s(s+1)^9} - \frac{2}{s^{10}} \right], \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{N^2 D}{6} \left(\frac{r_0}{2R} \right)^6, \quad \beta = \frac{N^2 D}{90} \left(\frac{r_0}{2R} \right)^{12}, \quad s = \frac{z}{2R},$$

где N – число атомов в молекуле, R – радиус молекулы, D и r_0 – параметры потенциала Леннард-Джонса. Радиус молекулы C_{60} составляет $R(C_{60}) = 0.357$ нм [1, 2]; молекулу C_{70} можно с хорошей точностью представить в виде вытянутого эллипсоида вращения с параметрами $a = 0.4$ нм и $b = 0.359$ нм [22].

Чтобы применить формулу (1) для расчета потенциальной энергии взаимодействия двух фуллеренов C_{70} , требуется определить средний радиус этой молекулы. В приближении свободного вращения (рис. 3) молекула представляется в виде сферической оболочки, внутри которой атомы углерода распределены с плотностью:

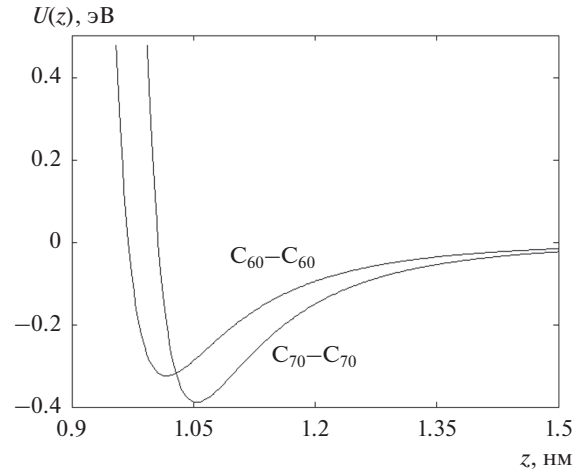


Рис. 4. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия между молекулами фуллеренов от расстояния.

$$f(r) = \sqrt{\frac{a^2 - r^2}{a^2 - b^2}}, \quad (2)$$

где $r \in [b, a]$ – радиальная переменная. Средний радиус молекулы C_{70} с учетом (2) вычисляется по формуле

$$R(C_{70}) = \frac{\int_b^a f(r) r dr}{\int_b^a f(r) dr}. \quad (3)$$

Подставляя (2) в (3) и выполняя интегрирование, находим

$$R(C_{70}) = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{(a^2 - b^2)^3}}{a^2 \left[\pi - 2 \arcsin \left(\frac{b}{a} \right) \right] - 2b \sqrt{a^2 - b^2}}. \quad (4)$$

Расчет по формуле (4) с учетом значений параметров a и b дает для среднего радиуса $R(C_{70}) = 0.375$ нм. Отметим, что в [23] без пояснений приводится достаточно близкое значение среднего радиуса $R(C_{70}) = 0.38$ нм.

На рис. 4 в сравнении показаны зависимости потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между молекулами фуллеренов. Расстояние z отсчитывается от центров молекул. Параметры потенциала Леннард-Джонса для взаимодействия атомов углерода имеют следующие значения [24]: $D = 3.202$ мэВ и $r_0 = 0.3985$ нм. Равновесные параметры взаимодействия находились численно из системы уравнений

$$\left(\frac{dU(z)}{dz} \right)_{z=z_0} = 0, \quad U_0 = U(z_0). \quad (5)$$

Теплота сублимации фуллерита при $T = 0$ К равна [25]

Параметры взаимодействия фуллеренов

Система	U , эВ	z , нм	L , кДж/моль	T_c , °С (эксперимент)
$C_{60}-C_{60}$	0.324	1.016	187.5	900
$C_{70}-C_{70}$	0.388	1.051	224.6	1050

$$L = \frac{1}{2} k_n U_0 N_A, \quad (6)$$

где $k_n = 12$ – координационное число для ГКЦ-структуры, N_A – число Авогадро. Вычисленные значения параметров по (1), (5) и (6) приведены в таблице.

Рассчитанные значения теплот сублимации по порядку величины согласуются с данными из [3, 26] при $T = 298.15$ К. Отношения найденных в настоящей работе энергий связи и экспериментальных критических температур для фуллеренов C_{70} и C_{60} совпадают с точностью до первого знака после запятой

$$\frac{U_0(C_{70})}{U_0(C_{60})} \approx \frac{T_c(C_{70})}{T_c(C_{60})} \approx 1.2.$$

Как известно, при одной и той же температуре $p(C_{70}) < p(C_{60})$, где p – давление насыщенного пара [3]. Полученные выше теоретические оценки позволяют естественным образом объяснить различие давлений насыщенного пара более сильным взаимодействием молекул C_{70} в конденсированной фазе по сравнению с молекулами C_{60} .

Таким образом, обнаруживаемая экспериментально более высокая термическая стабильность фуллерита C_{70} по сравнению с фуллеритом C_{60} однозначно объясняется более сильным межмолекулярным взаимодействием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены экспериментальные и теоретические исследования устойчивости фуллеритов C_{60} и C_{70} к высокотемпературному нагреву. Установлено, что разрушение образцов C_{60} и C_{70} происходит соответственно в интервалах температур 850–975°С и 950–1050°С (среда СО).

Стабильность фуллеритов определяется содержанием в них примесей кислорода и молекул растворителя. Уменьшение количества этих примесей за счет умеренного отжига способствует увеличению стабильности. Показано, что фуллерит C_{70} в одинаковых экспериментальных условиях более устойчив (на ~150°С), чем фуллерит C_{60} . Согласно расчетам энергии связи, между двумя отдельными молекулами фуллерена C_{60} и C_{70} обнаруживаемая экспериментально более высокая термическая стабильность фуллерита C_{70} по сравнению с фуллеритом C_{60} обусловлена более сильным межмолекулярным взаимодействием.

Работа выполнена в рамках НИР № гос. регистрации АААА-А17-117022250039-4.

Авторы выражают благодарность В.В. Аксеновой за получение данных методом УФ-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Фуллерены // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
2. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Фуллерены и структуры углерода // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977.
3. *Дикий В.В., Кабо Г.Я.* Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 107.
4. *Leifer S.D., Goodwin D.G., Anderson M.S., Anderson J.R.* Thermal Decomposition of a Fullerene Mix // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 15. P. 9973.
5. *Mochida I., Egashira M., Koura H., Dakeshita K., Yoon S.-H., Korai Y.* Carbonization of C_{60} and C_{70} Fullerenes to Fullerene Soot // Carbon. 1994. V. 33. № 8. P. 1186.
6. *Mochida I., Egashira M., Korai Y., Yokogawa K.* Structural Changes of Fullerene by Heat-treatment up to Graphitization Temperature // Carbon. 1997. V. 35. № 12. P. 1707.
7. *Eklund P.S., Rao A.M., Zhou P., Wang Y.* Photochemical Transformation of C_{60} and C_{70} Films // Thin Solid Films. 1995. V. 257. P. 185.
8. *Vogel W.* High-temperature Structure of C_{60} // Appl. Phys. A. 1996. V. 62. P. 295.
9. *Cuesta A., Jamond M., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D.* Thermal Behavior of Fullerenes in Different Gas Atmospheres // Carbon. 1996. V. 34. № 10. P. 1239.
10. *Stetzer M.R., Heiney P.A., Fischer J.E., McGhie A.R.* Thermal Stability of Solid C_{60} // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 1. P. 127.
11. *Skokan E.V., Arkhangelskii I.V., Izotov D.E., Chelovskaya N.V., Nikulin M.M., Velikodnyi Yu.A.* Stability of Hexagonal Modification of Fullerite C_{60} // Carbon. 2005. V. 43. № 4. P. 803.
12. *Zhang B.L., Wang C.Z., Chan C.T., Ho K.M.* Thermal Disintegration of Carbon Fullerenes // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 11381.
13. *Sommer T., Kruse T., Roth P.J.* Thermal Stability of Fullerenes: A Shock Tube Study on the Pyrolysis of C_{60} and C_{70} // Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. № 21. P. 4955.
14. *Бородин В.И., Трухачева В.А.* Термическая устойчивость фуллеренов // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 14. С. 53.
15. *McKee D.W.* The Thermal Stability of Fullerene in Air // Carbon. 1991. V. 29. № 7. P. 1057.
16. *Шека Е.Ф.* “Химический портрет” молекул фуллеренов // Журн. структ. химии. 2006. Т. 47. № 4. С. 613.
17. *Cicek B., Kenar A., Nazir H.* Simultaneous Determination of C_{60} and C_{70} Fullerenes by a Spectrophotometric Method // Full. Sci. Technol. 2001. V. 9. № 1. P. 103.

18. *Рехвиашвили С.Ш.* Модель термодинамических свойств фуллерита // ФТТ. 2013. Т. 55. № 7. С. 1422.
19. *Рехвиашвили С.Ш.* Уравнение состояния фуллерита C_{60} // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 816.
20. *Рехвиашвили С.Ш.* Термодинамические свойства фуллерита C_{70} // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 16. С. 38.
21. *Girifalco L.A.* Molecular Properties of C_{60} in the Gas and Solid Phases // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 2. P. 858.
22. *Глухова О.Е., Жбанов А.И.* Равновесное состояние нанокластеров C_{60} , C_{70} , C_{72} и локальные дефекты молекулярного остова // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. С. 180.
23. *Kniaz K., Girifalco L.A., Fischer J.E.* Application of a Spherically Averaged Potential to Solid C_{70} in the Disordered Phase // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 45. P. 16804.
24. *Palucha S., Gburski Z., Biesiada J.* A Molecular Dynamics Study of Fullerene-carbon Monoxide Mixture // J. Mol. Struct. 2004. V. 704. № 1–3. P. 269.
25. *Магомедов М.Н.* О межфуллеренном взаимодействии и свойствах фуллеритов // ТВТ. 2005. Т. 43. № 3. С. 385.
26. *Martinez-Herrera M., Campos M., Torres L.A., Rojas A.* Enthalpies of Sublimation of Fullerenes by Thermogravimetry // Thermochim. Acta. 2015. V. 622. P. 72.