

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26:548.313

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СМЕСЕЙ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} – C_{70}

© 2009 г. М. А. Еремина*, Р. М. Никонова*, В. И. Ладьянов*, В. В. Аксенова**

*Российская академия наук, Физико-технический институт, Ижевск

**Удмуртский государственный университет, Ижевск

E-mail: mrere@mail.ru

Поступила в редакцию 04.08.2008 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии исследовано структурное и фазовое состояние системы C_{60} – C_{70} при различном соотношении C_{60}/C_{70} в смеси, полученной испарением раствора толуола при температуре $\sim 98^\circ\text{C}$. Показано, что твердые растворы на основе гранецентрированной кубической упаковки C_{60} в системе C_{60} – C_{70} при содержании C_{70} от 0.5 до 50 мас. % C_{70} не образуются. Установлено, что при этом возможно образование гексагональной плотной упаковки твердого раствора C_{60} в C_{70} в результате термически активированного распада тройного кристаллического сольвата системы C_{60} – C_{70} – $C_6H_5CH_3$. Сделан вывод, что структурное состояние многофазных смесей, формирующееся в далеких от равновесия условиях, характеризуется высокой степенью дефектности и большей способностью их к окислению по сравнению с C_{60} и C_{70} .

Существование твердых растворов C_{60} в C_{70} и C_{70} в C_{60} на сегодняшний день остается спорным и недостаточно изученным. Возможность их образования определяется в значительной степени способом получения образцов. В работе [1] обнаружена неограниченная растворимость в системе C_{60} – C_{70} при получении образцов методом сублимации и показано отсутствие растворимости C_{70} в интервале концентраций от 0.04 до 0.95 мас. % при получении из раствора. Однако, авторами [2–5] при кристаллизации из раствора обнаружено образование твердых растворов на основе гранецентрированной кубической (ГЦК) упаковки C_{60} до 30% C_{70} [2] и твердых растворов C_{60} – C_{70} с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ).

В [3] отмечено, что введение C_{70} в C_{60} должно приводить к возникновению напряжений в решетке, появлению дефектов и к усилению разупорядочения структуры. Авторы [6] обнаружили, что молекулы кислорода взаимодействуют с дефектами в кристаллитах фуллерена. Процесс интеркаляции молекулярных газов, в частности, кислорода, лимитируется процессом диффузии и начинается уже при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ [6–10]. Диффузия может происходить по пространственным дефектам на границах кристаллитов [6]. Это приводит к зависимости процессов диффузии и интеркаляции/де-интеркаляции от удельной поверхности границ зерен и концентрации пространственных дефектов. Интеркалированный фуллеритами кислород очень сложно удалить без хотя бы незначительного окисления фуллеренов [6].

Обнаружено, что смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} более чувствительны к окислению, чем чистые компоненты. Процесс окисления связан с обра-

зованием эпоксидных связей (C–O–C), при этом масса образцов слабо возрастает [11], а затем карбониллов (C=O), появление которых связано с разрушением фуллереновых каркасов [12], завершающееся распадом до CO и CO₂ [13] и потерей значительной массы образца. Авторы [14] показали, что образцы C_{60} (99.5%) в результате отжига на воздухе при 300°C в течение 24 ч теряют всего $\sim 1\%$ массы, в то время как для смеси 90 мас. % C_{60} + 10 мас. % C_{70} потери составляют $\sim 5\%$, а для смеси, полученной экстракцией толуольного раствора фуллереновой сажи – уже $\sim 40\%$ массы, причем остаток содержит ~ 16.7 мас. % O₂ [14]. Причина разного поведения чистых фуллеренов и их смеси остается неясной.

При исследовании возможности образования твердых растворов C_{60} – C_{70} важным является изменение параметра решетки фуллерита. Уже при интеркалировании молекулярными газами параметр ГЦК-решетки чистого фуллерита C_{60} может достигать значений $a = 14.19$ – 14.25 Å [15], по данным [16] для эпоксиды $C_{60}O$ при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ величина $a = 14.185$ Å. Вместе с тем увеличение параметра решетки фуллерита до значения ~ 14.29 Å может происходить и при нагреве в вакууме до $\sim 630^\circ\text{C}$ [17]. Повышенное значение параметра решетки C_{60} после термической обработки образца в вакууме при 700°C ($a = 14.72$ Å) авторы [18] объясняют возможностью интеркаляции в решетку фуллерита C_{60} фрагментов фуллерена.

В предыдущей работе [4] нами показано, что при достаточно быстром (~ 24 ч) испарении толуола из раствора фуллеренов при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ полученные образцы представляют собой как минимум двухфазную смесь – выделившиеся

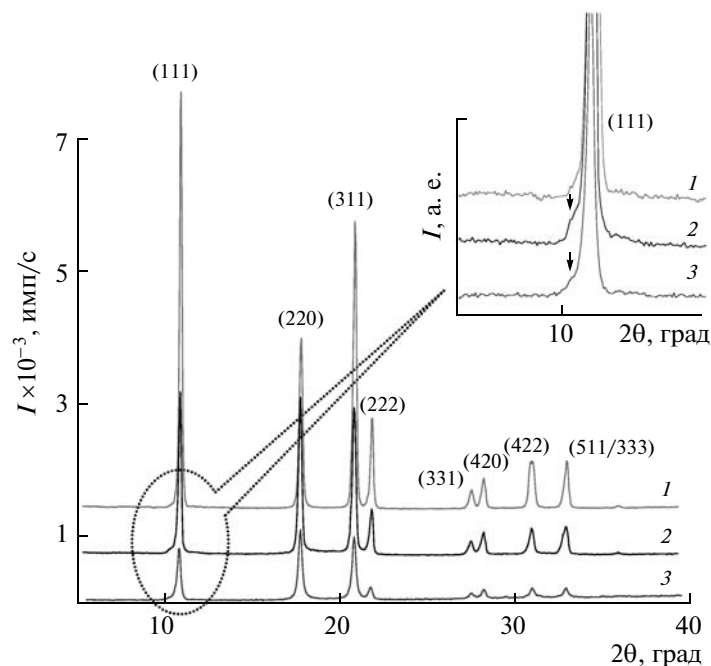


Рис. 1. Дифрактограммы C_{60} : 1 – эталон (черный порошок); 2 – после быстрой перекристаллизации эталона в испарителе (черный порошок); 3 – после механического растирания эталона в ступке (коричневый порошок).

в процессе получения ГЦК-фуллериты C_{60} с параметром решетки $a = 14.187 \pm 0.010 \text{ \AA}$, не изменяющимся с ростом концентрации C_{70} от 0 до 50 мас. % в смеси C_{60} – C_{70} , и фаза кристаллического сольвата (одна или две, в зависимости от состава смеси), в результате распада которой образуется ГПУ твердый раствор. В то же время предварительные измерения показали, что для смеси C_{60} – 20 мас. % C_{70} , полученной методом электродугового синтеза с последующей экстракцией фуллеренов парами кипящего толуола из фуллеренсодержащей сажи, параметр ГЦК-решетки C_{60} оказался увеличенным до значения $14.23 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (определен по последней четко видимой линии (333) на дифрактограмме). Возможными причинами такого значения параметра решетки может быть образование твердого раствора C_{70} в C_{60} на основе ГЦК-фуллерита при быстром испарении толуола при повышенной температуре, присутствие молекулярных газов, в первую очередь, кислорода, в кристаллах фуллеритов [15], процессы окисления [16] и др.

В связи с этим представляет интерес изучение влияния условий кристаллизации фуллерита из раствора на его структурно-фазовое состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе проведено исследование возможности образования твердых растворов в системе C_{60} – C_{70} на примере модельных образцов, содержащих 0, 0.5, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 50, 95 и

100 мас. % C_{70} , полученных испарением раствора толуола при температуре $\sim 98^\circ\text{C}$ в условиях вакуума 10^{-1} – 10^{-2} атм. Анализ структурно-фазового состояния и состава образцов проводился с помощью методов рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИК). Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-6 в CuK_α -излучении в интервале углов 5–40 град с использованием графитового монохроматора. ДСК-исследования осуществляли на приборе Diamond DSC (PerkinElmer) в Al тиглях при нагреве от -50 до 220°C со скоростью 20 К/мин в атмосфере проточного аргона. Данные инфракрасной спектроскопии образцов, компактированных с KBr (250:1), получены на приборе ФСМ 1202 (14 сканов, разрешение 1 см^{-1}). Образцы бинарных смесей для исследования готовили смешиванием и полным растворением в толуоле марки “ос.ч.” соответствующих навесок эталонов C_{60} (99.95%) и C_{70} (98%)¹, а затем полученные растворы подвергали кристаллизации в испарителе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены дифрактограммы эталона C_{60} до (кривая 1) и после (кривая 2) перекристалли-

¹ Фуллериты C_{60} и C_{70} получены в Институте металлоорганической химии РАН, ЗАО “Фуллерен. центр” (г. Н. Новгород).

Параметры решетки (Å) для смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} до и после отжига в вакууме при 200 и 400°C в течение 2 ч, определенные по линиям (422) и (333), а также величина параметра a_0 , полученная экстраполяцией зависимости параметра решетки a от $\cos^2\theta/\sin\theta$ [22–24]

[C_{70}], мас. %	Исходный			200°C, 2 ч			400°C, 2 ч		
	(422)	(333)	$a_0 \pm 0.01$	(422)	(333)	$a_0 \pm 0.01$	(422)	(333)	$a_0 \pm 0.01$
0	14.18	14.16	14.19	14.17	14.17	14.17	14.17	14.16	14.17
0.5	14.25	14.23	14.17	14.21	14.19	14.17	14.20	14.19	14.16
1	14.20	14.21	14.19	14.20	14.17	14.18	14.18	14.21	14.17
3	14.20	14.21	14.17	14.20	14.19	14.20	14.20	14.21	14.18
5	14.22	14.23	14.22	14.17	14.21	14.18	14.20	14.21	14.17
7	14.20	14.21	14.18	14.20	14.21	14.18	14.22	14.22	14.17
10	14.22	14.25	14.21	14.20	14.21	14.17	—	—	—
15	14.22	14.25	14.22	14.20	14.21	14.16	—	—	—
20	14.24	14.25	14.21	14.20	14.21	14.19	14.22	14.23	14.19
25	14.20	14.25	14.20	14.20	14.21	14.18	14.18	14.23	14.18
50	14.20	14.25	14.17	14.18	14.21	14.21	14.21	14.23	14.20

зации в испарителе. Структурное состояние обоих образцов представлено ГЦК-решеткой C_{60} . Образования кристаллического сольвата $C_{60} \cdot C_6H_5CH_3$, по-видимому, не происходит, так как последний термически нестабилен при температурах выше 90°C [4]. В условиях получения образцов C_{60} при температуре ~20°C некоторое количество фазы ГЦК- C_{60} выделяется непосредственно при кристаллизации из раствора, вероятно, вследствие того, что скорость формирования сольвата $C_{60} \cdot C_6H_5CH_3$ ниже скорости испарения толуола, реализованной в [4]. При достаточно быстром испарении толуола раствор становится пересыщенным по C_{60} и образование ГЦК-кристаллов C_{60} может быть термодинамически более выгодным, чем сольвата. Так как при повышении температуры от ~20 до ~100°C скорость испарения толуола и скорость образования твердой фазы значительно возрастают, то выделившиеся при высоких температурах кристаллиты фуллеритов могут иметь высокую дефектность, при этом повышается и вероятность того, что в микропорах на границах микрокристаллов сохраняются остатки растворителя [8, 19].

В случае перекристаллизованного образца C_{60} на дифрактограмме (рис. 1, 2) заметно “плечо” вблизи пика (111) ГЦК- C_{60} , наличие которого свидетельствует о присутствии дефектов упаковки [20, 21]. Его существование отмечено также в [7] для образцов C_{60} интеркалированных кислородом. По мнению авторов [7] молекулярный кислород химически не связан с C_{60} и адсорбирован на поверхности границ зерен и пор. После отжига в вакууме “плечо” на дифрактограммах исчезает [7]. Однако, в нашем случае отжиг перекристаллизованного C_{60} в вакууме при температурах 200–

400°C, как будет показано далее, не приводит к исчезновению “плеча”.

Присутствие дефектов упаковки, как правило, помимо появления “плеча”, приводит к сдвигу почти всех линий на дифрактограмме в сторону меньших или больших углов. Исследования показали значительный разброс линий относительно табличных положений на дифрактограммах (до ± 0.04 Å при точности определения параметра ± 0.01 Å). Следовательно, определение параметра решетки ГЦК- C_{60} по одной из отдельно взятых дальних и, тем более, ближних линий (в этом случае погрешность определения является наибольшей) становится неправомерным [22].

В работах [23, 24] авторы для вычисления истинного параметра решетки металлического сплава с дефектами упаковки использовали величину параметра a_0 , полученного экстраполяцией линейной зависимости $a(\text{Å})$ от $\cos^2\theta/\sin\theta$ ($a = a_0$ при $\theta = 90$ град). В большинстве случаев данная функция является линейной. Она учитывает погрешность, обусловленную смещением плоскости образца от центра гониометра ($\Delta d/d \sim \sim \cos^2\theta/\sin\theta$), дающую наибольший вклад в ошибку определения параметра решетки [22]. В случае отсутствия дефектов упаковки и других пространственных дефектов все экспериментальные точки в пределах ошибки должны лечь на прямую линию, экстраполяция которой на $\theta = 90$ град дает истинный параметр решетки.

В таблице приведены параметры ГЦК-решетки для всех исследованных составов смесей с содержанием от 0 до 50 мас. % C_{70} , рассчитанные по двум линиям (422) и (333) на дифрактограмме, и значение a_0 , полученное экстраполяцией. В соответствии с [23, 24] наименьшее смещение, при условии отсутствия других пространственных де-

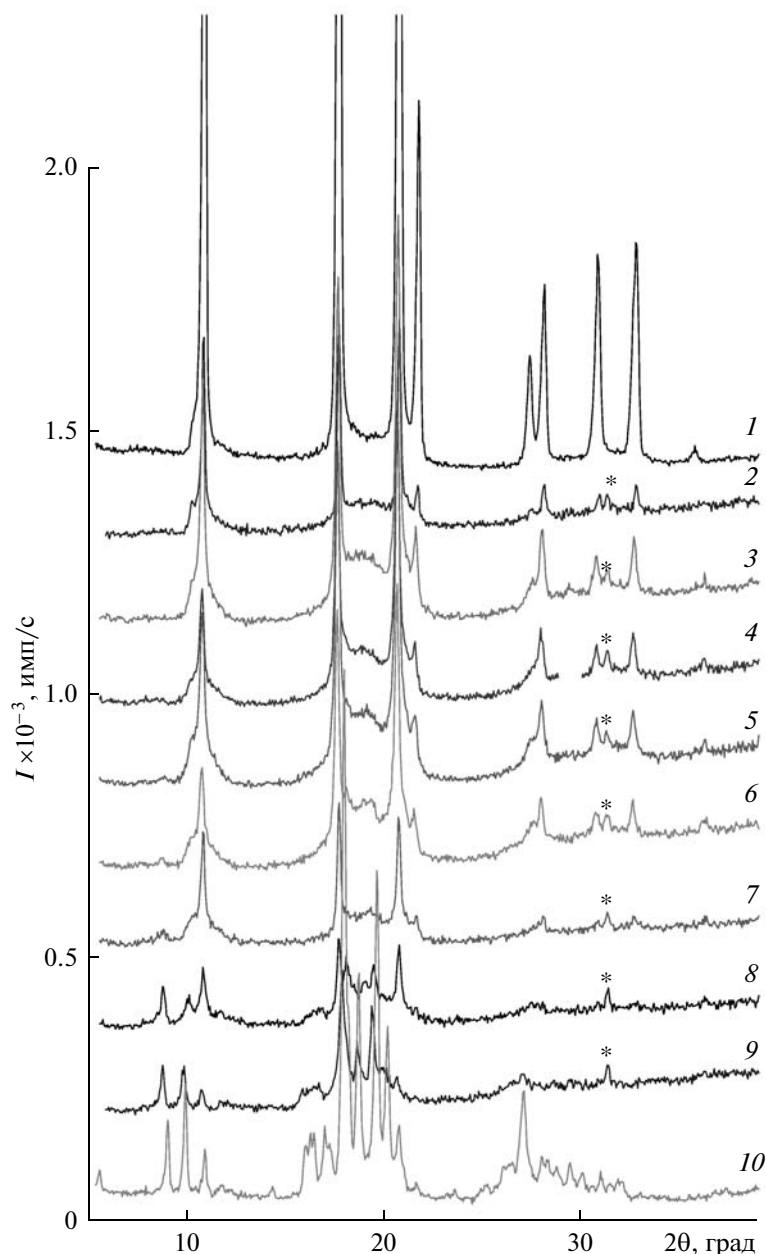


Рис. 2. Дифрактограммы свежеприготовленных образцов $C_{60}-C_{70}-C_6H_5CH_3$ при различном соотношении C_{60}/C_{70} : 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 15, 6 – 20, 7 – 25, 8 – 50, 9 – 95 и 10 – 100 мас. % C_{70} (звездочкой отмечены линии материала кюветы).

фектов, должна претерпевать линия (422). Параметры решетки, рассчитанные по линии (422) и a_0 , во многих случаях близки в пределах погрешности. Величина $a_0 = 14.19 \pm 0.01$ Å для перекристаллизованного C_{60} выше приведенного в литературе параметра решетки $a = 14.15-14.17$ Å [25, 26], что может быть обусловлено наличием и молекулярных газов, в частности, кислорода, и различных примесей, включая C_{70} и толуол.

По данным [27] растворимость C_{60} в толуоле при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ выше, чем C_{70} . С ростом

температуры до $80-90^\circ\text{C}$ растворимость C_{60} уменьшается от ~ 5 до ~ 2 мг/мл, C_{70} – почти не изменяется и составляет $1.5-2$ мг/мл. Существование максимума в окрестности $0-30^\circ\text{C}$ на температурной зависимости растворимости C_{60} в толуоле связывают с образованием клатратов [27]. При температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ при изотермической кристаллизации толуольного раствора фуллеренов формируются кристаллические сольваты $C_{60} \cdot C_6H_5CH_3$ и $C_{70} \cdot C_6H_5CH_3$, термическая стабильность которых заметно отличается [4]. Распад первого заканчивается вблизи температуры $80-$

90°C, второго — при 180°C. В тройной системе C_{60} – C_{70} –толуол образуются как минимум два типа сольватов — “низкотемпературный” (распадается при температурах 70–85°C) по структуре близкий к сольвату $C_{60} \cdot C_6H_5CH_3$ и “высокотемпературный” (170–180°C) близкий к $C_{70} \cdot C_6H_5CH_3$ [4]. В результате распада обоих образуется преимущественно ГПУ-фаза. В условиях получения образцов смесей при ~100°C образования “низкотемпературного” кристаллического сольвата в смесях либо вообще не должно происходить, либо он должен сразу распадаться.

При введении C_{70} в C_{60} структурное состояние образцов смесей, полученных перекристаллизацией в испарителе, представлено фазой на основе ГЦК– C_{60} и фазой “высокотемпературного” кристаллосольвата (рис. 2). С ростом концентрации C_{70} в смеси и в растворе объемная доля фазы кристаллического сольвата становится больше, а ГЦК фуллерита C_{60} — меньше, что подтверждается снижением интенсивности линий C_{60} на дифрактограммах (рис. 2). Проведенный анализ дифрактограмм, представленных на рис. 2, показывает, что полуширина линий ГЦК фуллерита C_{60} возрастает от ~0.2 до ~0.3 град, причем, для разных линий ее значения отличаются (± 0.03 град).

Уширение линий может быть обусловлено как заметным уменьшением размера блоков (<100 нм), так и наличием в поликристаллическом образце дефектов упаковки, а также микроискажений (присутствие кристаллов с вариацией периода решетки) [28]. Все три фактора могут иметь место в случае исследованных нами образцов фуллеритов. Даже при добавлении всего 0.5 мас. % C_{70} наблюдается снижение интенсивности линий ГЦК C_{60} почти в 5 раз, хотя полуширина линий почти не возрастает. Снижение интенсивности линий C_{60} обусловлено не только уменьшением объемной доли самой фазы, но и усилением дефектности смесей и, по-видимому, их дисперсности. Внесение дефектов в структуру фуллерита C_{60} и уменьшение среднего размера порошинок приблизительно в 5 раз посредством механического растирания эталонного образца в ступке (по результатам измерений на оптическом микроскопе от ~23 мкм до <5 мкм) приводит к снижению интенсивности при той же полуширине линий на дифрактограмме примерно в 2.5 раза (рис. 1, 3), при этом параметр решетки не изменяется ($a_0 = 14.17$ Å).

Присутствие “плеча” в области линии (111) ГЦК C_{60} на дифрактограммах исходных образцов, содержащих от 0 до 25 мас. % C_{70} (рис. 2), позволяет сделать вывод о наличии в них дефектов упаковки. Величина параметра решетки a_0 колеблется в интервале от 14.17 до 14.22 Å (таблица). Важно отметить, что положение “плеча” практически совпадает с положением линий (111) ГЦК–/(002) ГПУ– C_{70} . Однако, других линий этих фаз не зафиксировано, хотя последние на уровне чувстви-

тельности применяемого метода все же могут присутствовать в составе образцов смесей, характеризуясь малой интенсивностью линий и перекрытием наиболее интенсивных из них с “галом” в интервале углов 15–23 град. Присутствие последнего характерно для исходного (рис. 2) и отожженного (рис. 3) состояния образцов смесей, и может быть обусловлено наложением линий различных фаз, включая фазы кристаллических сольватов (в случае исходных свежеприготовленных смесей), C_{70} , C_{60} , оксидов фуллеренов, частично разрушенных молекул фуллеренов и т.д.

Отжиг образцов при 200–400°C в течение 2 ч в динамическом вакууме приводит к распаду “высокотемпературного” кристаллического сольвата [4]. На рис. 3 приведены дифрактограммы для образцов с различным содержанием C_{70} после отжига при 200°C (при температурах 300 и 400°C дифрактограммы имеют аналогичный характер). При преобладании C_{70} в составе смеси (95 и 100 мас. %) распад сольвата происходит с образованием ГПУ-фазы, причем, для образца, с 5 мас. % C_{60} отдельных линий ГЦК– C_{60} не обнаружено. Параметры ГПУ-решетки C_{70} в смеси меньше ($a = 10.52$ Å, $c = 17.30$ Å), чем для чистого C_{70} ($a = 10.55$ Å и $c = 17.32$ Å), очевидно, вследствие замещения в ней части молекул C_{70} на C_{60} . Полученное согласуется с данными [2, 4]. В фазовом составе смеси содержащей равное количество фуллеренов обоих типов присутствует как ГЦК-фуллерит C_{60} , образующийся еще при получении, так и ГПУ-фуллерит $C_{70}(C_{60})$, формирующийся в результате распада “высокотемпературного” сольвата (C_{70}, C_{60}) $\cdot C_6H_5CH_3$ [4], с заметно уменьшенными параметрами решетки ($a = 10.43$ Å и $c = 17.23$ Å). Для образцов с содержанием C_{70} от 0.5 до 20 мас. % C_{70} линий ГЦК- или ГПУ-фуллерита C_{70} не обнаружено из-за их низкой интенсивности или отсутствия данных фаз. Для образца, содержащего 25 мас. % C_{70} , на дифрактограмме уже присутствуют отдельные линии C_{70} , при этом “гало” сохраняется.

Для всех исходных смесей увеличение разницы между a_0 и параметром решетки, вычисленным, например, по последней линии (333) (таблица), усиление разброса экспериментальных точек относительно экстраполяционной зависимости $a(\text{Å})$ от $\cos^2\theta/\sin\theta$, качественно могут указывать на возрастание концентрации дефектов и степени дефектности в целом при повышении содержания C_{70} в смеси. Однако монотонной закономерности между изменением параметра решетки a_0 и содержанием C_{70} в смеси не обнаружено. Можно предполагать, что в данном случае растворимость C_{70} в ГЦК– C_{60} выше 0.5 мас. % отсутствует. Если допустить, что выполняется правило Вегарда, то содержанию 0.4–0.5 мас. % C_{70} должен соответствовать параметр решетки ~14.17 Å. Однако уже для чистого перекристаллизованного из раствора эта-

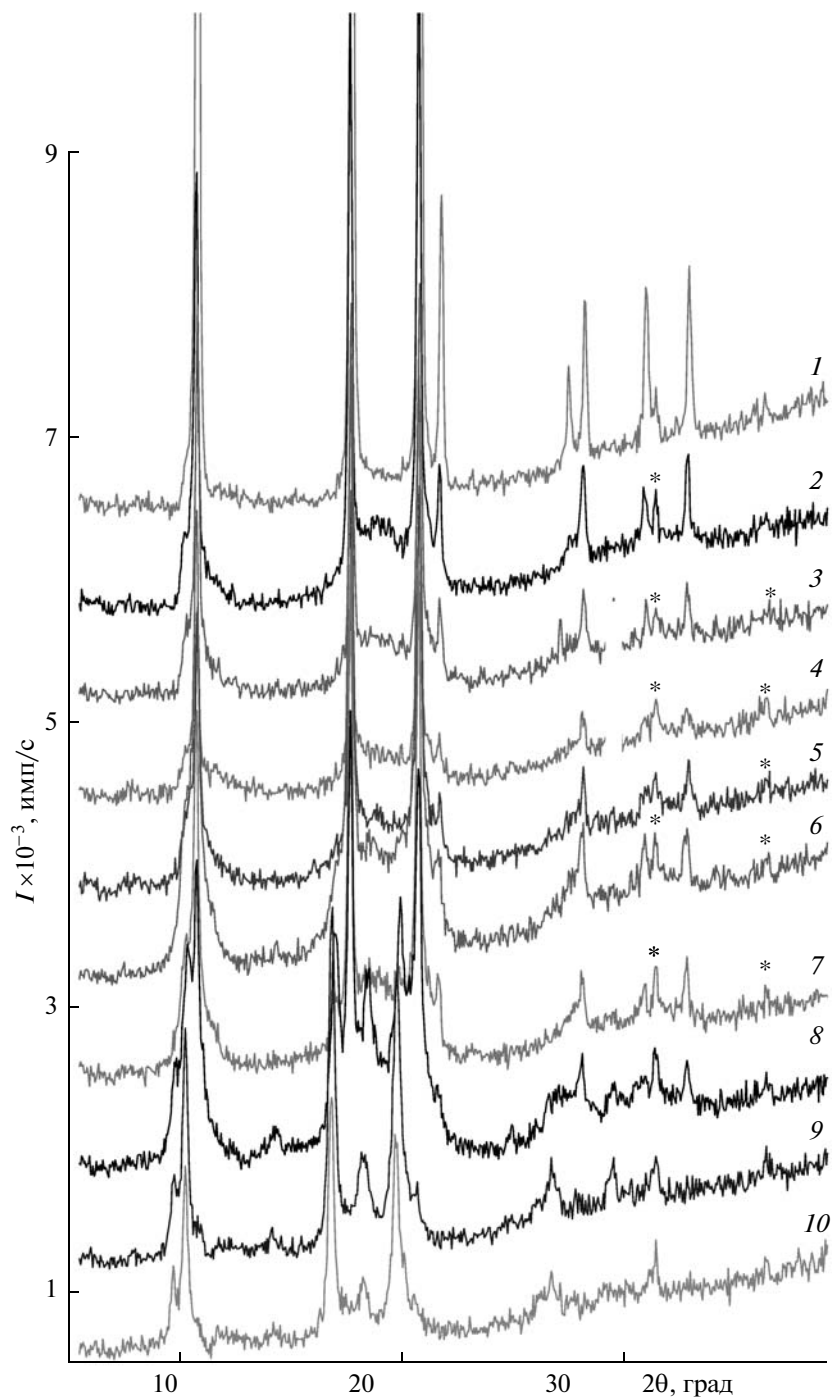


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $C_{60}-C_{70}-C_6H_5CH_3$ после отжига при $200^\circ C$ в течение 2 ч при различном соотношении C_{60}/C_{70} . Обозначения см. рис. 2.

лона C_{60} параметр решетки равен $14.19 \text{ \AA}$, поэтому определить существование растворимости до 0.5 мас. % C_{70} в ГЦК- C_{60} по изменению величины параметра решетки в данном случае не представляется возможным.

Исследования смесей отожженных при $200-400^\circ C$ показали, что по сравнению с исходным

состоянием изменений в форме и интенсивности “плеча” в малоугловой области линии (111) ГЦК- C_{60} не происходит. Исходя из этого, наиболее вероятно то, что дефекты упаковки сохраняются. После отжига параметр ГЦК-решетки a_0 колеблется в интервале значений $14.16-14.21 \text{ \AA}$, т.е. почти не изменяется по сравнению с исходным состоянием. Полуширина линий ГЦК-фуллерита

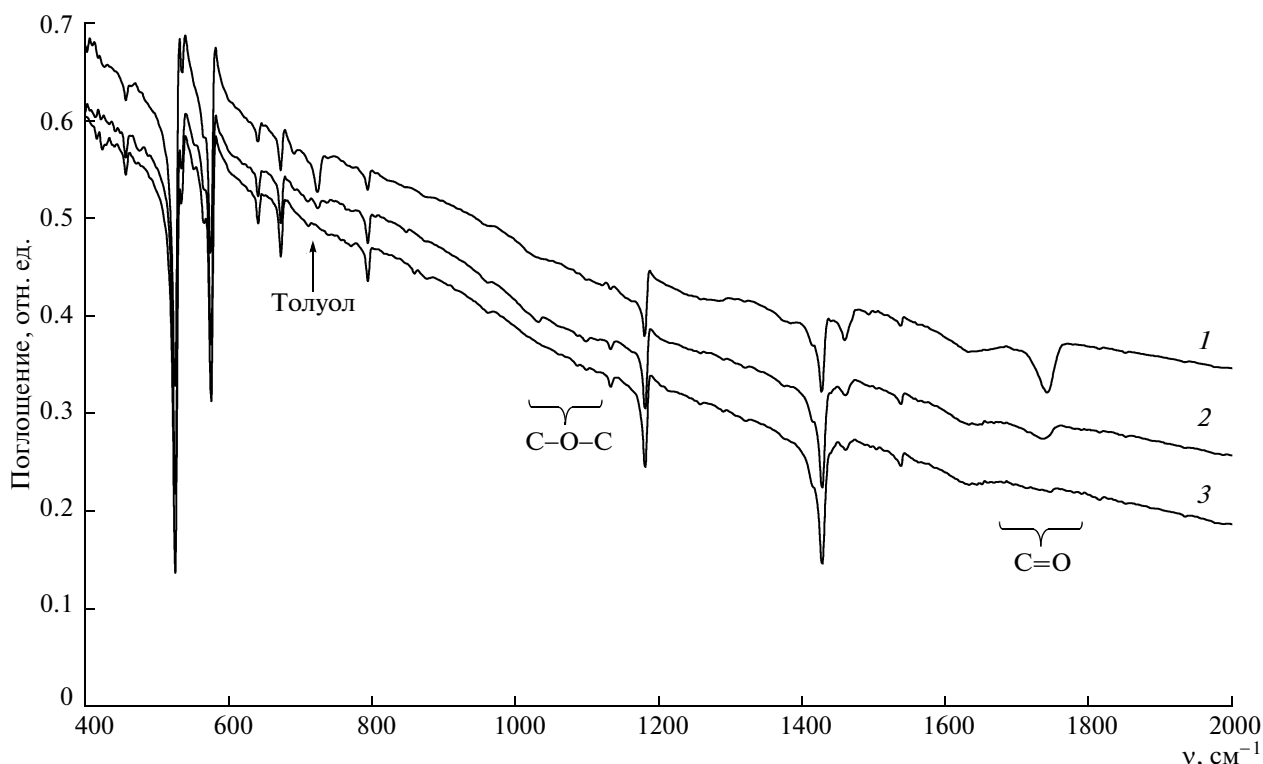


Рис. 4. ИК-спектры смеси фуллеренов (20 мас. % C_{70}): 1 — исходная смесь, 2 — после отжига 2 ч при 200°C на воздухе, 3 — после отжига 2 ч при 400°C в динамическом вакууме; ν — волновое число.

C_{60} после отжига также практически не изменяется. В результате отжига при температуре 200°C в течение 2 ч разница между значениями a_0 и a , определенным по каждой из линий, например (333) и (422), в пределах ошибки незначительна. По-видимому, часть дефектов, приводящая к значительному разбросу линий на дифрактограммах свежеприготовленных смесей относительно табличных значений межплоскостных расстояний, обусловлена именно присутствием толуола в виде кристаллических сольватов или в “свободном” виде в микропорах и на поверхностях микрокристаллов [19] и эта часть исчезает после отжига, хотя при этом толуол может уходить не полностью. Так как размеры пор в фуллерите и размер молекулы толуола не совпадают, то в результате плотность упаковки фуллерита на границах микрокристаллов и в микропорах в присутствии молекул толуола будет ниже и степень разупорядочения такой структуры выше. Вероятно, при уменьшении размера зерен объемная доля зон разупорядочения будет возрастать.

Интересным является и тот факт, что в результате отжига смесей при 400°C разброс между параметрами a_0 и a , определенным по отдельным линиям, вновь становится заметным (таблица 1). Можно предположить, что после отжига в вакууме в течение 2 ч при повышенной температуре ($\geq 400^\circ\text{C}$) начинаются процессы деформации ре-

шетки, особенно при наличии в образцах небольшого количества кислорода и растворителя. При отжиге при более высокой температуре (600 – 700°C) параметр решетки может значительно увеличиться с последующим разрушением кристаллической структуры [18].

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что спектры образцов после отжига в вакууме при 400°C не содержат полос поглощения, характерных для окислов и промежуточных стадий разрушения молекул фуллерена, для которых свойственно присутствие карбониллов ($\text{C}=\text{O}$) (рис. 4). Однако, фрагменты каркасов молекул C_{60} и C_{70} не связанных с кислородом могут присутствовать в составе образцов. В этом случае “гало” на дифрактограммах может быть обусловлено не только наложением значительно уширенных линий фаз фуллеренов C_{70} и C_{60} , но и присутствием неокисленных фрагментов молекул фуллеренов.

Высокую степень дефектности исследованных образцов смесей качественно подтверждают данные ДСК, представленные на рис. 5. Для эталонного образца C_{60} зафиксирован эндотермический пик с максимумом при -15.5°C с энтальпией ~ 5.3 Дж/г, соответствующий ориентационному фазовому переходу (ОФП) (-11 [29], -13 [30] или -15°C [31] по данным разных авторов). После его перекристаллизации в испарителе фиксируются два пика: с максимумами при -22°C (с энтальпией около

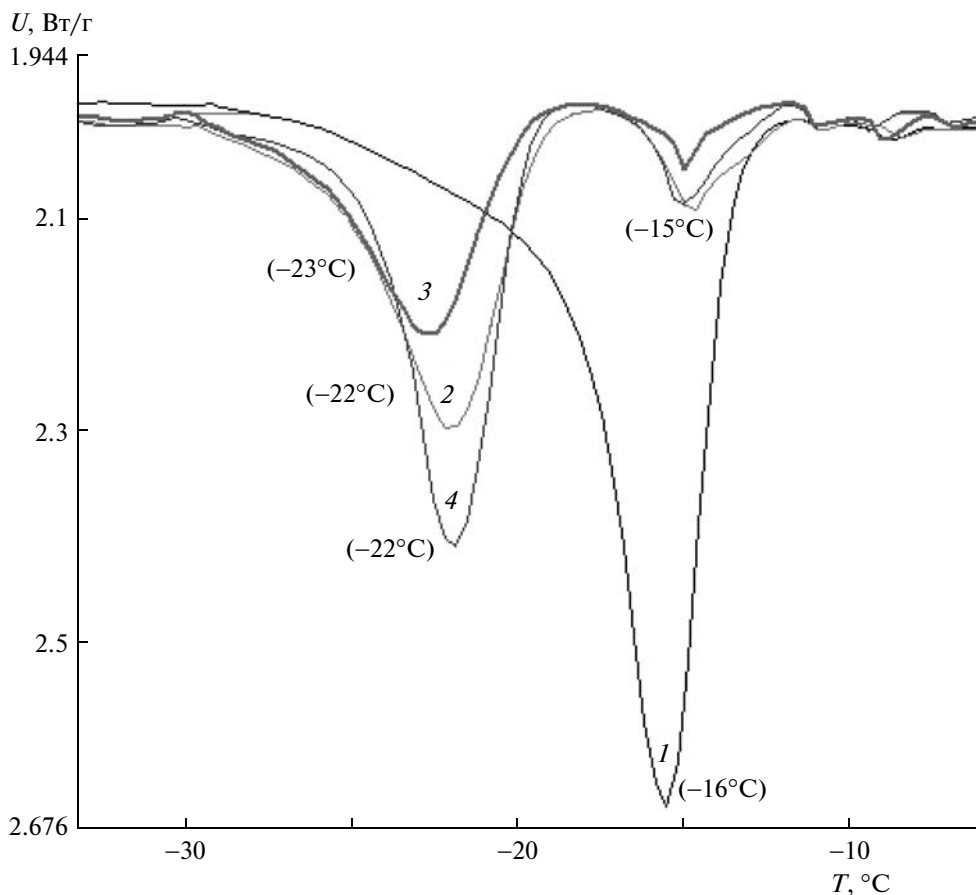


Рис. 5. Кривые ДСК C_{60} : 1 — эталона, 2–4 — эталона после перекристаллизации (2) и отжига при 200 (3) и 300°C (4) в вакууме в течение 2 ч (в скобках приведена температура максимума пика); U — тепловой поток.

4.1 Дж/г) и при -15°C (с энтальпией ~ 0.7 Дж/г). Появление второго дополнительного пика на кривых ДСК в области более низких температур обусловлено, прежде всего, наличием дефектов кристаллической решетки фуллерена, присутствием твердых примесей [30], а также растворителей [19]. Причем, чем больше концентрация дефектов и примесей, тем шире дополнительный низкотемпературный пик на кривой ДСК и при более низкой температуре он наблюдается. Кроме того, для образцов полученных быстрым испарением раствора толуола, по сравнению с медленным испарением, также фиксируется двойной пик ОФП на кривых ДСК.

Эффект влияния “быстрого” испарения аналогичен эффекту влияния добавок C_{70} в C_{60} (≥ 0.49 мас. %). При быстром испарении растворителя образуются трехмерные кристаллы со смещенными положениями молекул [3]. Низкотемпературный пик на кривой ДСК характерен для ОФП в областях с дефектами упаковки, где расстояния между ближайшими молекулами могут быть больше [32]. Отмечается также [19], что в результате механического растирания C_{60} , как след-

ствие усиления дефектности структуры, на кривых ДСК пик, соответствующий ОФП, расширяется, а его температура уменьшается и с увеличением времени растирания пик практически исчезает.

В нашем случае при добавлении к C_{60} всего 0.5 мас. % C_{70} пики на кривых ДСК полностью исчезают. При более высоких концентрациях C_{70} , а также для чистого C_{70} не обнаружено эффектов, соответствующих ориентационным фазовым переходам в C_{60} и C_{70} , наблюдаемым многими авторами, в том числе, работ [31, 33–36]. Отжиг перекристаллизованных смесей в динамическом вакууме при 200–400°C не приводит к заметным изменениям на кривых ДСК.

Как уже отмечалось выше, наличие дефектов структуры, дисперсность кристаллитов фуллеритов определяют во многом их способность к окислению. Данные ДСК (рис. 6) показывают, что при нагреве на воздухе при скорости 20 К/мин заметное окисление и сублимация исходной перекристаллизованной смеси начинаются при температуре $\sim 300^{\circ}\text{C}$, в то время как для эталонных образцов C_{60} и C_{70} свыше 450–500°C. Вместе с этим

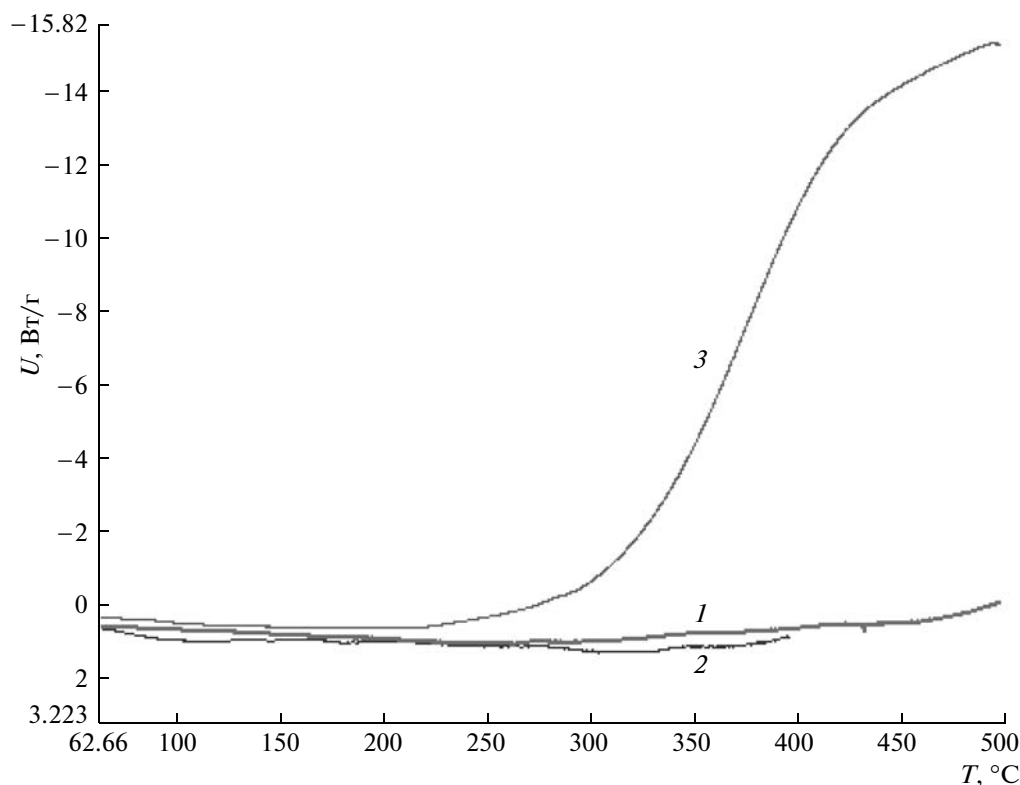


Рис. 6. Кривые ДСК: 1 — эталона C_{60} ; 2 — эталона C_{70} ; 3 — свежеприготовленной смеси фуллеренов C_{60} — 20 мас. % C_{70} , полученной экстракцией толуолом из фуллереновой сажи. Нагрев проводился на воздухе при скорости 20 К/мин.

предварительный отжиг в вакууме при 200°C образцов смеси, приготовленных перекристаллизацией в испарителе, при последующем нагреве на воздухе дает результаты, аналогичные полученным на эталонах. Причиной разного поведения образцов может быть появление в них в процессе получения примесей, таких как толуол, окислы, кислород, продукты распада фуллеренов и т.д.

Исследования, проведенные с применением метода ИК-спектроскопии показали, что эталоны C_{60} и C_{70} как до, так и после перекристаллизации практически не содержат окислов и окисленных фрагментов разрушенных каркасов фуллеренов (рис. 7). Вместе с тем оба перекристаллизованных эталона содержат толуол, причем, в C_{70} его количество заметно выше, что обусловлено образованием кристаллического сольвата $C_{70} \cdot C_6H_5CH_3$. После отжига при 200°C на воздухе в течение 2 ч в C_{70} толуол практически полностью исчезает, а в C_{60} сохраняется, что отмечается также и в [19]. При этом заметного окисления эталонов по ИК-данным не происходит, что коррелирует с данными ДСК.

Спектры смесей после перекристаллизации (рис. 4) как приготовленных из эталонов, так и полученных из фуллереносодержащей сажи, помимо полос поглощения принадлежащих C_{60} , C_{70} и толуолу содержат слабые по интенсивности по-

лосы поглощения карбониллов ($C=O$) в диапазоне 1735–1740 cm^{-1} , появляющиеся при разрушении молекул фуллеренов. Колебания $C-O-C$ групп в диапазоне 1030–1100 cm^{-1} практически отсутствуют. Наблюдаемое свидетельствует о том, что окисление и разрушение фуллеренов происходит уже в процессе получения образцов. Отжиг смесей при 200°C в динамическом вакууме (10^{-3} – 10^{-4} атм.) приводит к практически полному исчезновению толуола из образцов, при этом иногда наблюдается окисление образцов, очевидно, происходящее с участием адсорбированного молекулярного кислорода и молекулярного кислорода, захваченного решеткой фуллерита в условиях низкого вакуума (10^{-1} – 10^{-2} атм.) в процессе получения. При вакуумировании процессы удаления молекулярного кислорода и окисления молекул фуллерена конкурируют [19]. Отжиг при 400°C в вакууме позволяет избавиться как от окислов, так и от окисленных фрагментов молекул фуллеренов. Важно отметить, что образцы смесей предварительно подвергнутых отжигу в вакууме при 200–400°C с последующим отжигом на воздухе при 200°C практически не окисляются, в отличие от свежеприготовленных, что коррелирует результатами ДСК.

При прочих равных условиях различие в интенсивности процессов окисления эталонов и исход-

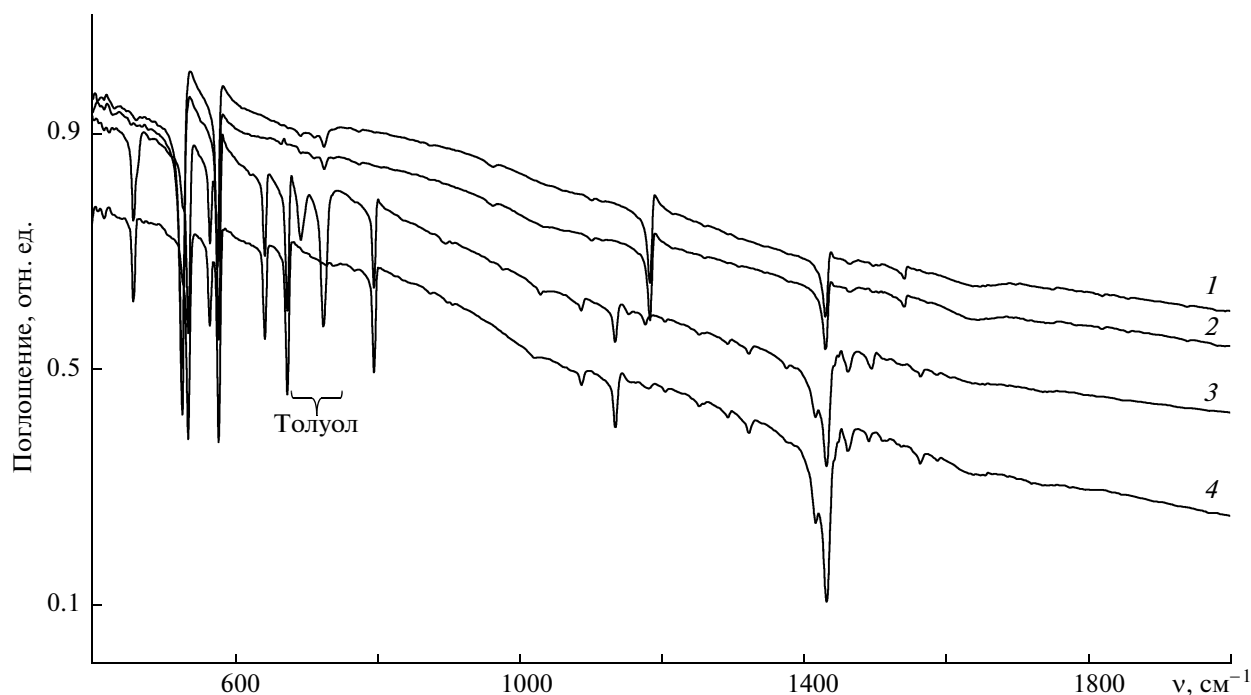


Рис. 7. ИК-спектры эталонов C_{60} и C_{70} : 1 — исходного C_{60} , 2 — C_{60} после отжига 2 ч при 200°C , 3 — исходного C_{70} , 4 — C_{70} после отжига 2 ч при 200°C .

ных смесей, полученных перекристаллизацией, не может быть обусловлено напрямую присутствием остаточного толуола — данные ИК-спектроскопии указывают на его наличие во всех свежеприготовленных образцах. Окисленные фрагменты разрушения молекул фуллерена сохраняются после отжига в вакууме при 200°C , при этом отожженные смеси C_{60} – C_{70} почти не окисляются по сравнению со свежеприготовленными. По этой причине интенсивность процесса окисления образцов в данном случае не сильно зависит от результатов частичной деструкции молекул фуллеренов с образованием окисленных фрагментов каркасов при получении смесей.

Отжиг в динамическом вакууме при 200°C приводит к полному или частичному (как в случае C_{60}) удалению не только толуола, но и молекулярного кислорода [6, 7, 19]. Причем, по-видимому, чем большее количество газовых примесей содержится в исходных образцах, тем большая доля молекулярного газа, главным образом кислорода, остается в процессе вакуумирования и низкотемпературного нагрева и тем более интенсивно окисление реализуется в процессе вакуумной термической обработки при 200°C . Большей дефектности и дисперсности перекристаллизованных смесей, скорее всего, сопутствует более заметная доля исходного адсорбированного или диффундировавшего в глубину кристаллитов молекулярного кислорода. По этой причине процесс окисления свежеприготовленных смесей происходит

гораздо интенсивнее, чем смесей после отжига и эталонов C_{60} и C_{70} , полученных аналогичным способом.

Таким образом, результаты проведенных экспериментальных исследований показывают, что при получении смесей C_{60} – C_{70} с содержанием от 0.5 до 50 мас. % C_{70} испарением кипящего раствора толуола образования ГЦК-твердого раствора C_{70} в C_{60} не происходит. При этом возможно образование ГПУ-твердого раствора C_{60} в C_{70} в результате термически активированного распада тройного кристаллического сольвата системы C_{60} – C_{70} – $C_6H_5CH_3$. Структурное состояние многофазных смесей, формирующихся в далеких от равновесия условиях, характеризуется высокой степенью дефектности и большей способностью их к окислению по сравнению с C_{60} и C_{70} .

Работа выполнена при поддержке гранта по программе фундаментальных исследований Президиума РАН “Разработка и исследование фуллеренсодержащих наномодификаторов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kniaz K., Fischer J.E., Girifalco L.A. et al. // Sol. State Comm. 1995. V. 96. P. 739.
2. Sai Baba M., Lakshmi Narasimhan T.S., Balasubramanian R. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1333.
3. Dorset D.L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 16706.
4. Еремина М.А., Ладьянов В.И., Никонова Р.М. // Журн. физ. химии. В печати.

5. *Takahashi J.* // J. Electron Microscopy. 2000. V. 49. № 6. P. 719.
6. *Wohlers M., Werner H., Belz T. et al.* // Microchim. Acta 1997. V. 125. P. 401.
7. *Itoh T., Nitta S. and Nonomura S.* // J. Phys. Chem. Sol. 1997. V. 58. № 11. P. 1741.
8. *Kaneko K., Ishii C., Arai T. et al.* // Ibid. 1993. V. 97. P. 6764.
9. *Dworkin A., Szwarc H. and Ceolin R.* // Europhys. Lett. 1993. V. 22. № 1. P. 35.
10. *Werner H., Bublak D., Gobel U. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. № 7. P. 869.
11. *Gallagher P.K. and Zhong Z.* // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. P. 2247.
12. *Wohlers M., Werner H., Herein D. et al.* // Synth. Met. 1996. V. 77. P. 299.
13. *McKee D.W.* // Carbon. 1991. V. 29. № 7. P. 1057.
14. *Scanlon J.C., Brown J.M. and Ebert L.B.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 15. P. 3921.
15. *Shulga Yu.M., Baskakov S.A., Martinenko V.M. et al.* // 7th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC'2005 June 27–July 1. St Petersburg, Russia. P. 153.
16. *Cox G.B.M., Heiney P.A., Cox D.E. et al.* // Chem. Phys. 1992. V. 168. P. 185.
17. *Vogel W.* // Appl. Phys. A. 1996. V. 62. P. 295.
18. *Sundar C.S., Bharathi A., Hariharan Y. et al.* // Sol. St. Comm. 1992. V. 84. № 8. P. 823.
19. *Скокан Е.В.* Физико-химические свойства фуллери́та C_{60} и синтезированных на его основе модифицированных фаз: Дис. ... д-ра хим. наук. 02.00.04. М.: РГБ, 2006.
20. *Schryvers D., van Tendeloo G., van Landuyt J. et al.* // Meccanica. 1995. V. 30. P. 433.
21. *Bensch W., Werner H., Bartl H. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 18. P. 2791.
22. *Русаков А.А.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977.
23. *Adler R.P.I. and Wagner C.N.J.* // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 12. P. 3451.
24. *Wagner C.N.J., Tetelman A.S., Otte H.M. et al.* // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 10. P. 3080.
25. *Chow P.C., Jiang X., Reiter G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 2943.
26. *Heiney P.A., Fischer J.E., McGhie A.R. et al.* // Ibid. 1991. V. 66. P. 2911.
27. *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* // Успехи физ. наук. 1998. V. 168. № 11. P. 1195.
28. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей М.: Изд-во МГУ, 1978.
29. *Pitsi G., Caerels J. and Thoen J.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 2. P. 915.
30. *Gangopadhyay A.K., Kowalewski T., Schilling J.S.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 239. P. 387.
31. *Dworkin A., Szwarc H. and Ceolin R.* // Europhys. Lett. 1993. V. 22. № 1. P. 35.
32. *Vaughan G.B.M., Chabre Y. and Dubois D.* // Europhys. Lett. 1995. V. 31. № 9. P. 525.
33. *de Bruijn J., Dworkin A., Szwarc H. et al.* // Ibid. 1993. V. 24 № 7. P. 551.
34. *Meingast C., Gugenberger F., Haluska M. et al.* // Appl. Phys. A. 1993. V. 56. P. 227.
35. *Grivei E., Nysten B., Cassart M. et al.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 3. P. 1705.
36. *Tanaka T. and Atake T.* // J. Phys. Chem. Sol. 1996. V. 57. № 3. P. 277.