

Термическое поведение фуллеренов C60 и C70 в различных средах

В. И. Ладьянов, Р. М. Никонова, М. А. Мерзлякова, В. В. Аксенова

ФТИ УрО РАН, г. Ижевск, E-mail: las@pti.udm.ru

Методами рентгено-структурного анализа и УФ-спектроскопии исследовано термическое поведение фуллеренов и фуллеритов C60 и C70 в условиях вакуума и среды CO. Определены критические температуры стабильности фуллеренов C60 и C70. Установлено, что в условиях среды CO термическая стабильность C60 и C70 выше, по сравнению с вакуумом, что объясняется реализацией более высокой степени чистоты по кислороду. Кислород (в атмосфере, а так же адсорбированный фуллеритом) может приводить к окислению молекул фуллеренов и преждевременному их разрушению, что сопровождается разупорядочением кристаллической решетки до последующего полного разрушения. Показано, что фуллерен/фуллерит C70 более стабилен по сравнению с C60 (на ~150°C), что, по-видимому, обусловлено различной геометрией фуллеренов и соответственно различными стерическими напряжениями в молекулах (сферической C70 и симметричной C60).

Ключевые слова: фуллерен, фуллерит, C60, C70, термическая стабильность.

The thermal behaviour of the fullerenes (C60 and C70) and the fullerites (C60 and C70) in vacuum (quartz ampoules, $p \sim 10^{-2}$ Torr) and CO conditions (in closed graphite crucibles) has been investigated by the X-ray structural analysis and the ultraviolet spectroscopy. The critical stability temperatures of the fullerenes (C60 and C70) and the fullerites (C60 and C70) have been determined. It has been established that the thermal stability of the fullerenes by CO heating is considerably higher than that in the vacuum. It is caused by a smaller amount of oxygen in the CO atmosphere than that in the vacuum. The oxygen (contained in the atmosphere and adsorbed by the fullerite) results in the oxidation of the fullerenes molecules and their premature failure, the latter being companioned by disordering the crystal lattice up to its final fracture. It has been shown also that the thermal stability of both the fullerene and fullerite C70 is higher than that of C60 (~ 150°C). It is probably caused by the different steric strains which are defined by the molecules configuration.

Keywords: fullerene, fullerite, C60, C70, thermal stability.

Введение

Уникальные свойства фуллеренов привели к интенсивному исследованию фуллеренсодержащих материалов. Разработка технологий их получения и применения во многом определяется термической стабильностью фуллеренов и их кристаллической фазы — фуллеритов. Несмотря на достаточно большой объем исследований, этот вопрос остается не до конца ясным и в значительной степени противоречивым. Разброс значений по данным разных авторов составляет от 400 до и более 3000°C (табл. 1). Основной причиной этих расхождений являются, по-видимому, разные условия получения образцов (в частности, их чистота) на всех этапах технологической цепочки и условия проведения измерений. Высокие значения термической стабильности получены преимущественно в работах по моделированию в условиях “идеального” эксперимента. Основными экспериментальными методами, используемыми при оценке термической стабильности, являются, в частности, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, дифференциально-термический анализ, рентгеноструктурный анализ, которые не всегда позволяют разделить процессы газификации (выделение газовых примесей), сублимации (возгонки), разрушения фуллеренов и фуллеритов. Наиболее исследованными являются фуллерены C60. Применительно к C70 таких работ значительно меньше и они относятся в основном к получаемым смесям C60/C70 на основе C60. При этом сравнительный анализ фуллеренов C60 и C70, выполненный в одинаковых экспериментальных условиях, практически отсутствует. В связи с этим в настоящей работе проведено комплексное исследование термической стабильности как фуллеренов, так и фуллеритов чистых C60 и C70.

Опубликованные в литературе данные по термической стабильности C60 и C70

Материал образца	T, °C, условия нагрева	Метод определения	Литературный источник
C60	227, воздух	калориметрия	1
C60	950, в токе аргона	ТГА	2
C60	от 400, в токе воздуха	ТГА	2
C60 (>99,7%)	>2377, газовая смесь с аргоном	эксперимент	3
C60 (99,4%)	637, вакуум	РСА in situ	4
C60 (99,8%)	827, вакуум	РСА	5,6
C60 (99,9%)	800 – 900, азот	ТГА	7
C60	~927, аргон	*	8
C60	1427	*	1
C60	1180	*	9
C60	1227, газовая фаза	*	10
C60 (монокристалл)	977 – 989, высокочистый аргон	ДСК, РСА	11
C60	927, "вакуум"	молекулярно-динамическое моделирование	12
C60	>2000	молекулярно-динамическое моделирование	13
C60	>2227	молекулярно-динамическое моделирование	14
C60	>3000, аргон, гелий	т/д расчеты	15
C70	>2167, газовая смесь с аргоном	эксперимент	3
C70	850-950, азот	ТГА	7
C70	~3000, аргон, гелий	т/д расчеты	15

* — не указан

Методика эксперимента

Исследования проводили на фуллеритах C60 (99,5%) и C70 (>98%), полученных в Институте металлоорганической химии РАН (г. Нижний Новгород). Отжиг образцов проводили в интервале температур от 500 до 1050°C в различных средах: закрытых графитовых тиглях (среда СО) и вакууме (в кварцевых ампулах, $p \sim 10^{-2}$ мм.рт.ст.). Часть фуллеритов C60 и C70 с целью дополнительной очистки [16] от присутствующих в них примесей (остаточный растворитель и молекулярные газы) была пересублимирована.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОП-6 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Количественную оценку стабильности кристаллической структуры фуллерита проводили по величине k , равной интегральной интенсивности пика (площадь пика) (111) ГЦК-решетки фуллерита ($I_{\text{обш}}$). Ошибка определения интегральной интенсивности составляет ~5%. Температурой устойчивости фуллерита была принята температура, отжиг при которой приводит к изменению определяемой величины k не более чем на 10%. Количественную оценку стабильности молекулярного состояния проводили методом УФ-спектроскопии растворов фуллеренов в толуоле по методике, описанной в работе [17], с использованием спектрометра Lambda 650. Температуру устойчивости фуллеренов определяли как температуру, при которой разрушено не более 10% молекул. Оценку термической стабильности проводили при комнатной температуре на образцах после соответствующего отжига.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Исходный фуллерит C60 характеризуется ГЦК-упаковкой с параметром решетки $14,15 \pm 0,01$ Å. Отжиг приводит к разупорядочению кристаллической решетки (рис. 1): наблюдается уширение пиков, уменьшение их абсолютной интенсивности и увеличение параметра решетки (табл. 2). После отжига при 950°C наблюдается резкое увеличение параметра решетки до 14,49 Å. При температурах более 950°C на дифрактограмме фиксируется появление рентгено-аморфного гало (в области $2\theta = 17 - 23^\circ$), по-видимому, от аморфного углерода, представляющего собой согласно данным [7, 18] фрагменты разрушенных фуллеренов и графитоподобные плоскости.

На рис. 2 приведены обобщенные данные рентгеноструктурного анализа и УФ-спектроскопии. Видно, что разрушение фуллеренов и фуллеритов происходит достаточно быстро и в узком темпера-

турном интервале. Значительных отличий в температурах их разрушения не наблюдается. Количественный анализ позволил определить критическую температуру стабильности молекулярной структуры образцов, которая соответствует 850°C (рис. 2а). Фуллерит разрушается в температурном интервале от 600 до 975°C, при этом вблизи 800°C наблюдается резкое уменьшение интегральной интенсивности, что указывает на разупорядочение структуры и увеличение степени дефектности (при частичном и/или полном разрушении самих молекул) (рис. 2б). Полное разрушение как кристаллической (фуллерита) так и молекулярной (фуллерена) структуры C60 происходит после отжига при 975°C.

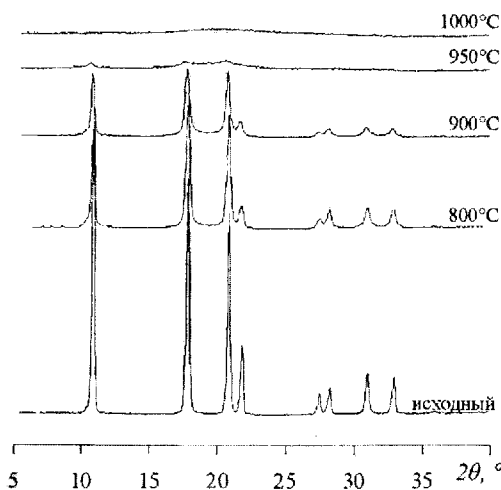


Рис. 1. Дифрактограммы фуллерита C60 исходного и отожженного при различных температурах в среде CO в течение 30 мин. Указаны индексы в соответствии с ГЦК решеткой. CuK α -излучение.

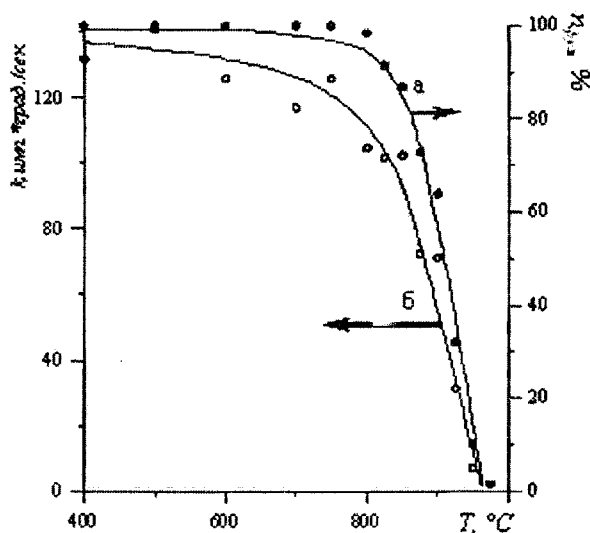


Рис. 2. Количественный УФ- (а) и РСА-анализ (б) C60 после отжига при различных температурах в среде CO в течение 30 мин.

Возможной причиной нестабильности молекулярного состояния является наличие кислорода (в атмосфере, а также адсорбированном фуллеритом при хранении), который может приводить к окислению молекул фуллеренов и преждевременному их разрушению [6, 16]. С целью выявления роли кислорода таблетированные образцы были запаяны в кварцевые ампулы с предварительной откачкой до 10^{-2} мм рт.ст. Последующий сравнительный отжиг проводили при температурах 800 и 900°C. Выбор этих температур обусловлен результатами, полученными после отжига в среде CO — при нагреве в графитовых тиглях до 800°C фиксируется 100% сохранение молекул C60, температура 900°C является переходной областью (рис. 2). На рис. 3 представлены сравнительные УФ-данные количественного анализа фуллеренов C60 при температуре 900°C после отжига в различных условиях. Видно, что стабильность фуллеренов после отжига в условиях вакуума ниже, чем в среде CO — содержание молекул C60 в анализируемых растворах понизилось от 64 (среда CO) до 47% (вакуум). Понижение термической

стабильности образцов при нагреве в условиях вакуума, по-видимому, связано с тем, что при нагревании кислород взаимодействует с углеродом образца, что и приводит к преждевременному разрушению связей в молекуле. В случае среды СО кислород взаимодействует прежде всего с углеродом тигля. К тому же при нагреве в кварцевых ампулах мы имеем замкнутую систему, в которой кислород при недостаточно высоком вакууме оказывает многократное действие (разрушение последовательно межатомных связей несколько раз). В графитовых же тиглях реализуется закрытая, но не замкнутая система, что приводит к удалению адсорбированного кислорода (кислород из атмосферы практически не доходит до образца, взаимодействуя с углеродом тигля). Нагрев при исследуемых температурах в условиях динамического вакуума является нежелательным из-за высокой степени возгонки фуллерита.

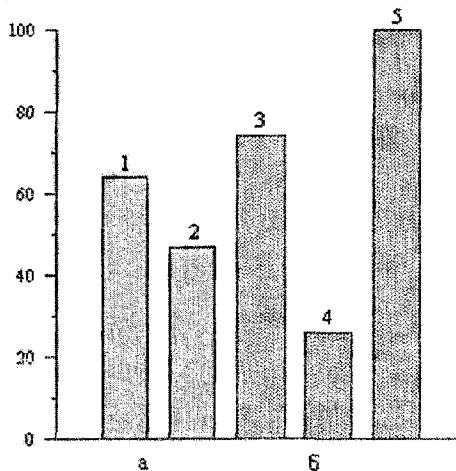


Рис. 3. Количественный УФ-анализ С60 при 900°C (а), С70 при 950°C (б), после отжига в течение 30 мин: 1, 3 — среда СО, 2, 4 — вакуум, 5 — среда СО после предварительной возгонки.

Аналогичные исследования термического изменения кристаллической и молекулярной структуры выполнены на фуллерите С70. На рис. 4 представлены дифрактограммы фуллерита С70 отожженного при различных температурах в среде СО. Исходная структура фуллерита С70 характеризуется наличием двух типов упаковки молекул — кубической и гексагональной, а также наличием небольшого количества остаточного толуола в виде сокристаллов фуллерита. Исследования показали, что в процессе отжига происходит структурное изменение, проявляющееся в исчезновении линий ГПУ-фазы и увеличении общей интенсивности линий ГЦК-структуры. Аналогичные изменения в С70 наблюдали в результате ударно-динамического воздействия, которые авторы работы [19] охарактеризовали как фазовый переход. Кроме того, отжиг приводит к удалению толуола, что проявляется в исчезновении характерного пика ($2\theta = 17,1^\circ$), соответствующего сольвату $C_{70} \cdot C_6H_5CH_3$. С увеличением температуры отжига наблюдается уменьшение общей интенсивности дифрактограмм, уширение пиков и увеличение параметра ГЦК-решетки фуллерита от 14,99 Å в исходном состоянии до 15,04 Å (при 1000°C) (табл. 2). Характер кривых разрушения кристаллического/молекулярного состояний аналогичен С60 (рис. 2). При этом наблюдаемые изменения проявляются при температурах 900 – 1025 °С, что на ~50°C выше, чем для С60 (рис. 5).

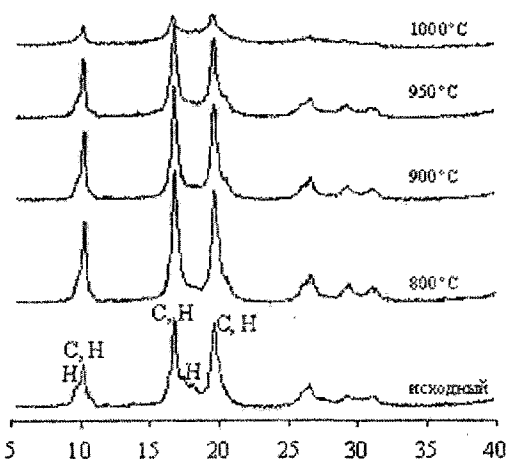


Рис. 4. Дифрактограммы фуллерита С70 исходного и отожженного при различных температурах в среде СО в течение 30 мин. CuK_α -излучение.

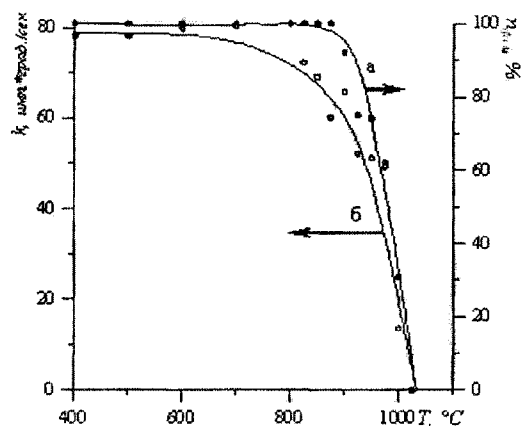


Рис. 5. Количественный УФ- (а) и РСА-анализ (б) C70 после отжига при различных температурах в среде СО в течение 30 мин.

Таблица 2

Изменение параметра ГЦК решетки (E) фуллеритов C60 и C70 исходных и после отжигов при различных температурах в графитовых тиглях в течение 30 мин

	Исх.	Температура отжига, °C								
		500	700	800	850	900	925	950	975	1000
C60, Å	14,15	14,15	14,17	14,17	14,18	14,21	14,26	14,49	—	—
C70, Å	14,98	14,98	14,99	14,99	15,14	15,00	14,99	14,99	15,00	15,04

Проведенные исследования показывают, что на термическую стабильность фуллерита/фуллерена C70, аналогично C60, значительное влияние оказывает среда нагрева. Из рис. 3 видно, что в условиях вакуума, наблюдается значительно меньшая термическая стабильность молекулы C70. При этом влияние среды нагрева для C70 проявляется более значительно, чем для C60, что, вероятно, обусловлено большей склонностью к окислению C60, по сравнению с C70.

Для выявления причин влияния на термическую стабильность C60 и C70 толуола была приготовлена следующая серия образцов: заново перекристаллизованные и выпаренные из растворов толуола фуллериты C60 и C70 (без дополнительной очистки). Их отжиг в среде СО показал значительное падение стабильности молекул C60 – с 64 (исходный, среда СО) до 31% (перекристаллизованный, среда СО) и C70 — с 74 до 26%. Отрицательное влияние толуола, по-видимому, связано с дополнительным увеличением дефектности кристаллической структуры фуллерита при формировании кристаллосольватов, что, в свою очередь из-за “разрыхления” структуры, способствует большему насыщению порошка фуллерита кислородом, в т.ч. растворенном в толуоле.

Ранее авторами работы [6] методом масс-спектрометрии было установлено, что полная очистка фуллерита от остатков растворителя и газовых примесей возможна только посредством перекристаллизации из газовой фазы (возгонка) и должно приводить к значительному повышению термической стабильности как кристаллического, так и молекулярного состояния. Проведенные сравнительные исследования показали, что возгонка фуллерита C60 не приводит к какому-либо изменению его термической стабильности. Фуллерит C60 после возгонки был отожжен при температуре 950°C в среде СО. Методом рентгеноструктурного анализа установлено полное отсутствие кристаллической структуры в образце — в области углов 2θ соответствующих фуллериту наблюдается только рентгеноаморфное гало. УФ-спектроскопия также показала отсутствие молекул фуллерена C60 в образце.

На рис. 6 представлена дифрактограмма фуллерита C70 после возгонки. Видно, что после возгонки происходит изменение типа кристаллической структуры фуллерита. Наблюдается присутствие, предположительно, ромбоэдрической упаковки, ГПУ, также не исключено наличие ГЦК-упаковки. Наблюдаемые структурные изменения обусловлены неравновесными условиями кристаллизации (ее высокой скоростью). Кроме того, отсутствуют сольватные составляющие, которые присутствовали в исходном (до возгонки) состоянии. Методом ИК-спектроскопии было подтверждено, что в процессе возгонки происходит практически полное удаление следов растворителя. Последующий отжиг в среде СО пересублимированного фуллерита C70 не приводит к существенному изменению типа упаковки молекул в кристалле, однако наблюдается перераспределение их количественного соотношения (рис. 6). Установлено, что пересублимация фуллерита приводит к значительному повышению его термической стабильности. При температуре 950°C в среде СО наблюдается 100%-ое сохранение фуллеренов (рис. 3), соответственно остается стабильной и кристаллическая решетка фуллерита (рис. 6).

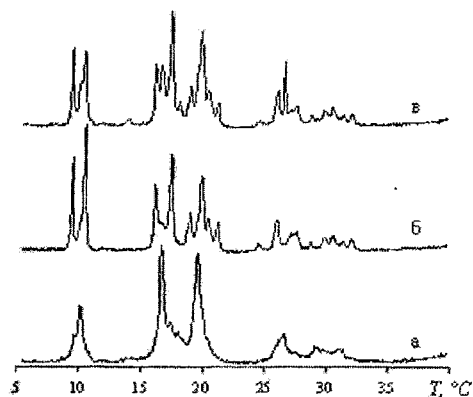


Рис. 6. Дифрактограммы фуллерита C70: *а* — исходный, *б* — полученный возгонкой, *в* — *б*, дополнительно отожженный в среде CO при 950°C, в течение 30 мин. CuK_α -излучение.

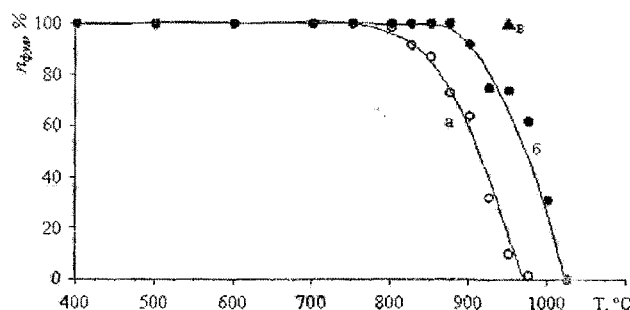


Рис. 7. Количественные данные УФ-анализа для образцов отожженных при различных температурах в среде CO, в течение 30 мин: *а* — C60, *б* — C70, *в* — после предварительной возгонки C70.

Сравнивая результаты термической стабильности фуллеренов C60 и C70, видим (рис.7), что молекулы C60 начинают разрушаться при меньших температурах, чем C70. Отсутствие положительного влияния возгонки на термическую стабильность фуллерена C60, вероятно, обусловлено более высокой исходной степенью его чистоты по сравнению с C70 (>99,5 и >98% соответственно). Очистка от примесей фуллерита C70 путем пересублимации приводит к значительному повышению его стабильности. Из рис.7 видно, что 100%-ое содержание фуллеренов C70 после возгонки и последующего отжига соответствует температуре 950 и 800°C для C60. Следовательно, отличия в термической стабильности фуллеренов C60 и C70 с одинаковой степенью чистоты более значимы и составляют ~150°C.

Полученные результаты показывают также, что при равных условиях (по кислороду, чистоте растворителя, среде отжига) фуллерен C70 более стабилен, чем C60. Можно полагать, что отмеченное обусловлено различной геометрией фуллеренов и соответственно различными стерическими напряжениями в молекулах (сферической C70 и симметричной C60)

Заключение

Таким образом, проведенные комплексные исследования термического поведения фуллеренов/фуллеритов C60 и C70 показали, что:

— С увеличением температуры нагрева наблюдается распад фуллеренов и фуллеритов, при этом температурные интервалы их разрушения совпадают. Для C60 и C70 определены следующие температурные интервалы разрушения: C60 — 850 – 975°C, C70 — 950 – 1050°C (среда CO). Стабильность фуллеренов определяется наличием примесей (кислорода и присутствие растворителя), снижение содержания которых приводит к ее повышению. Установлено, что в условиях среды CO термическая стабильность фуллерит/фуллеренов выше, по сравнению с вакуумом, что объясняется более высокой степенью чистоты по кислороду.

— Показано, что фуллерен C70 при равных условиях (по кислороду, чистоте растворителя, среде отжига) более стабилен по сравнению с C60 (на ~150°C), что, вероятно, вызвано меньшими стерическими напряжениями, которые обусловлены геометрией молекул.

— На примере C70 показано, что наиболее эффективным способом очистки фуллеритов от примесей является перекристаллизация из газовой фазы (возгонка).

- - Данные термического поведения фуллеритов необходимо учитывать при разработке технологий их получения и применения.

Работа выполнена при поддержке гранта по программе фундаментальных исследований Президиума РАН "Физико-химические особенности наноуглеродных структур и металл-углеродных нанокомпозитов, получаемых механосинтезом".

Таблица 2

Изменение параметра ГЦК решетки (E) фуллеритов C60 и C70 исходных и после отжига при различных температурах в графитовых тиглях в течение 30 мин

	Исх.	Температура отжига, °С								
		500	700	800	850	900	925	950	975	1000
C60, Å	14,15	14,15	14,17	14,17	14,18	14,21	14,26	14,49	—	—
C70, Å	14,98	14,98	14,99	14,99	15,14	15,00	14,99	14,99	15,00	15,04

Литература

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода. УФН, 1995, т. 165, № 9, с. 976 – 1009.
2. Pang I.S.K., Saxby J.D., Chatfield P. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. J. of Phys. Chemistry, 1993, v. 97, no. 27, p. 6941 – 6942.
3. Sommer T., Kruse T., Roth P., Thermal stability of fullerenes: a shock tube study on the pyrolysis of C60 and C70. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys, 1996, v. 29, p. 4955 – 4964.
4. Vogel W. High-temperature structure of C60. Appl.Phys.A, 1996, v. 62, p. 295 – 301.
5. Skokan E.V., Arkhangelskii I.V., Izotov D.E., Chelovskaya N.V., Nikulin M.M., Velikodnyi Yu.A. Stability of hexagonal modification of fullerite C60. Carbon, 2005, v. 43, p. 803 – 808.
6. Скокан Е.В. Физикохимические свойства фуллерита C60 и синтезированных на его основе модифицированных фаз, автореферат на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. М.: ООО "Соцветие красок", 2005, 52 с.
7. Mochida I., Egashira M., Koura H., Dakeshita K., Yoon S-H., Korai Y. Carbonization of C60 and C70 Fullerenes to Fullerene Soot. Carbon, 1994, v. 33, p. 1186 – 1188.
8. Елецкий А.В., Смирнов В.М. Фуллерены. УФН, 1993, т. 163, № 2, с. 33 – 58.
9. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебн. Пособие., М.: Логос, 2006, 376 с.
10. Сидоров Л.Н. Газовые кластеры и фуллерены. Соревский образовательный журнал, 1998, № 3, с. 65 – 71.
11. Stetzer M.R., Heiney P.A., Fischer J.E., McGhie A.R. Thermal stability of solid C60. Phys. Rev. B, 1997, v. 55, no. 1, p. 127 – 131.
12. Ватолин Н.А., Кибанова Е.А., Полухин В.А. Молекулярно-динамическое моделирование различных модификаций углерода (фуллерен C60, алмаз, аморфное состояние). ДАН, 1997, т. 356, № 1, с. 57 – 60.
13. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах, УФН, 1995, т. 168, № 11, с. 1195 – 1220.
14. 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 – 11384.
15. Бородин В.И., Трухачева В.А. Термическая устойчивость фуллеренов. Письма в ЖТФ, 2004, т. 30, № 14, с. 53 – 55.
16. Скокан Е.В., Шульга М.Ю., Мартыненко В.М., Кириллов А.И. и др. Масс-спектрометрическое исследование низкотемпературного окисления фуллерита C60. Масс-спектрометрия, 2004, т. 1, № 1, с. 53 – 56.
17. Anikina N.S., Zaginichenko S.Yu. et al. Spectrophotometric analysis of C60 and C70 fullerenes in the toluene solutions. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 2004, p. 207 – 216.
18. Leifer S.D., Goodwin D.G., Anderson M.S., Anderson J.R. Thermal decomposition of fullerene mix. Phys. Rev. B, 1995, v. 51, no. 15, p. 9973.
19. Milyavskiy V.V., Borodina T.I., Sokolov S.N., Zhuk A.Z. Shock-induced phase transitions of C70 fullerite. Diamond and related materials, 2005, v. 14, p. 1924 – 1927.