

IX Всероссийская конференция

**ФИЗИКОХИМИЯ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ
(НАНО-) СИСТЕМ**

СБОРНИК ТРУДОВ

22-26 ноября 2010

Ижевск

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ВОЗДУХЕ.

В. В. Аксенова^{}, Р. М. Никонова^{**}, В. И. Ладьянов^{**}*

^{*}Удмуртский государственный университет, Ижевск

^{**}Российская академия наук, Физико-технический институт,
Ижевск E-mail: las@pti.udm.ru

Развитие в последние два десятилетия наноуглеродных исследований, начавшихся с открытия фуллеренов, вызывало интерес и к методикам аттестации используемых коммерческих образцов, изучения их термической стабильности. Для фуллеренов, получаемых в результате экстракции и последующей кристаллизации из растворов ароматических растворителей, особенное значение приобретает исследование влияния остаточного растворителя и интеркалированного кислорода на процесс термического окисления/разрушения в диапазоне низких температур (до 500⁰С).

В работе методами ИК- и УФ-спектроскопии исследованы особенности окисления фуллеритов C₆₀ и C₇₀, их смеси (C₆₀+17-18 мас. % C₇₀ с небольшой <1мас.% примесью высших фуллеренов). Порошковые образцы C₆₀ (99,95 %) и C₇₀ (98 %) получены в в Институте металлоорганической химии РАН, ЗАО “Фуллерен. центр” (г. Н. Новгород). Образцы смеси получали электродуговым методом с экстракцией фуллеренов из фуллереносодержащей сажи кипящим толуолом. Отжиги образцов фуллерита проводились на воздухе в закрытых корундовых тиглях в диапазоне температур от 150 до 500⁰С. Для установления влияния остаточного растворителя образцы получали с разной скоростью кристаллизации из раствора толуола: при комнатной температуре и в ротационном испарителе (при температуре около 100⁰С, вакуум 10⁻¹-10⁻² атм.). При этом фуллерит C₆₀, образующий при кристаллизации только низкотемпературные сольваты, в условиях испарителя содержит остаточный растворитель, «запаянный» в межкристаллитном пространстве. В то время как фуллерит C₇₀ при обоих способах кристаллизации образует 2 типа кристаллосольватов (инконгруэнтное плавление которых происходит при температурах ~150 и 180⁰С

соответственно). Смесь фуллеренов C_{60}/C_{70} , соответственно, содержит, в зависимости от условий кристаллизации кристаллосольваты C_{60} , C_{70} и смешанные – C_{60} - C_{70} -толуол.

Показано, что как для C_{60} , так и для C_{70} присутствие остаточного толуола в фуллерите снижает температуру начала окисления. При этом в случае C_{60} форма, в которой толуол присутствует в фуллерите (в виде сольвата или «запаянного» между кристаллитами), на скорость окисления не влияет. В процессе окисления молекулы C_{60} и C_{70} образуют соединения с кислородом по ординарной связи С-О-С: [6,6]-закрытые эпоксиды, [5,6]-открытые оксидоаннулены и димеры с соединением через «кислородный мостик». Поглощение в области 100-1200 $см^{-1}$ ИК-спектра обусловлено валентными колебаниями окислов ($(C_{60})_nO_m$ и $(C_{70})_nO_m$, где $n=1,2$; $m=1-6$ и $m=9$). Анализ инфракрасных спектров окисленных образцов C_{60} и C_{70} показал наличие низкочастотного сдвига валентных колебаний С-О-С у C_{70} (849 $см^{-1}$, 845 $см^{-1}$ и 1032 $см^{-1}$, 1018 $см^{-1}$), который связан с особенностями электронной структуры молекулы C_{70} .

Дальнейшее окисление фуллерита в диапазоне температур 300 - 500 $^{\circ}C$ инициирует выделение СО и СО₂ и разрушение углеродного каркаса с образованием двойных связей С=О на концах оборванных связей С-С. На ИК-спектрах образцов разрушающихся при окислении фуллеритов наблюдаются полосы поглощения карбониллов, находящихся в разных положениях в цепях.

В термическом разрушении на воздухе C_{60}/C_{70} пропорционально участвуют оба компонента смеси. В результате окисления образуется эфир/дикетонные производные фуллеренов, нерастворимые в толуоле. Исследование осадка толуольного раствора окисленного фуллерита показало присутствие водорастворимых форм фуллеренов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума УрО РАН (проект 09-Т-1008).