

ВЫСАЛИВАНИЕ КАК НОВЫЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДОПИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРИТОВ

**Ю.М.Шульга¹, С.А. Баскаков¹, В.М. Мартыненко¹, Ю.Г.Морозов¹, В.Н.Василец¹,
А.Ф.Шестаков¹, А.В.Куликов¹, Д.В.Щур²**

¹Институт проблем химической физики Российской Академии наук,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия.

²Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680, Украина

Введение

Ассинк с соавторами еще в 1993 году предложили использовать фуллерены в качестве среды для хранения газов [1]. Обычно допирование фуллерена как твердого тела (фуллерита) атомами (молекулами) из газовой фазы производят при высоких температурах (200 – 550°C) под давлением в диапазоне 170 – 200 МПа в течение от 12 до 60 часов. Этим методом были получены фуллериты, допированные по октопорам такими молекулами как Ag, Kr, Xe, CO, CO₂ и N₂O.

В этом докладе мы сообщаем об образовании и некоторых характеристиках фуллерита C₆₀, допированного аргоном, азотом или молекулярным кислородом. Допированный фуллерит был получен высаливанием из раствора фуллерена в 1,2-дихлорбензола, насыщенного перечисленными газами при комнатной температуре. В качестве высаливающего агента мы использовали изопропиловый спирт. Наш выбор описанной системы был обусловлен следующими причинами: а) растворимость C₆₀ в 1,2 дихлорбензоле достаточно высока (27мг/мл), и, следовательно, не требуются большие объемы спирта для проведения процесса высаливания; б) согласно предварительным данным процесс высаливания при использовании изопропилового спирта приводит к более стабильному выходу совершенных микрокристаллитов фуллерена по сравнению с другими высаливателями, такими как метиловый спирт, этиловый спирт, смесь этилового спирта с водой. Структура и элементный состав осадка, полученного в процессе высаливания, были охарактеризованы методами рентгенофазового и химического анализа, ИК спектроскопии, ДСК и масс спектроскопии. Анализ с использованием масс спектроскопии подтвердил присутствие Ag, N и O в анализируемых образцах. В докладе мы обсуждает также влияние растворенных газов на температуру фазового перехода гцк-нк у полученных образцов.

Экспериментальная часть

Эксперимент по осаждению заключался в следующем. Ненасыщенный раствор фуллерена (1 мг C₆₀ на 1 мл дихлорбензола) заливали в круглодонную колбу, которую жестко закрепляли на массивном штативе для того, чтобы избежать случайных встрясок, и оставляли в покое на 10 суток. После 10-ти суточного хранения в раствор, находящийся при комнатной температуре (23 °C), медленно, не допуская интенсивного перемешивания, вливали изопропиловый спирт (23 °C) в объеме, в 5 раз превышающем объем растворителя. После введения осадителя систему оставляли в покое на несколько суток в затемненном месте. Образовавшуюся твердую фазу отделяли от жидкой путем фильтрации. Твердая фаза представляла собой блестящие кристаллики темного цвета.

Полученные результаты

Морфология получаемых образцов показана на рис. 1. Видно, что в образце одновременно присутствуют как хорошо ограненные микрокристаллики размером до 100 мкм, так и неоформленные образования, состоящие из более мелких субмикронных кристаллитов и, возможно, аморфной связки.

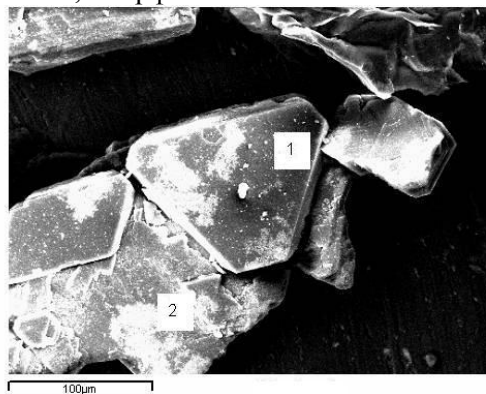


Рис.1. Микрофотография фуллерита, полученного из раствора C₆₀ в 1,2-дихлорбензол, насыщенном аргоном.

Результаты энергодисперсионного анализа для областей, выделенных белыми квадратами на Рис.1, представлены в таблице 1. Видно, что атомы аргона концентрируются в основном в кристаллических частях образца, а дихлорбензол – в аморфной части.

Таблица 1. Данные локального рентгеноспектрального анализа для фуллерита, допированного аргоном.

Анализируемая область	C at%	Cl at%	Ar at%
1	99.86	0.10	0.04
2	99.64	0.36	0.00

Рис.2 показывает дифрактограммы чистого фуллерита и двух образцов, полученных из растворов, насыщенных воздухом и аргоном. Очевидно, что по своей структуре дифрактограммы образцов, полученных высаливанием, практически не отличаются от таковой для фуллерита с *гцк* решеткой, полученного вакуумной сублимацией.

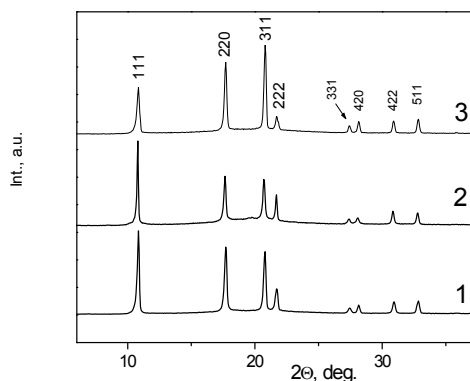


Рис.2. Дифрактограммы фуллерита, полученного вакуумной сублимацией (1), и 2-х образцов, полученного осаждением раствора фуллерена в дихлорбензоле на воздухе (2) и в атмосфере аргона (3).

Известно, что при комнатной температуре молекулы C_{60} в фуллерите с *гцк* решеткой вращаются свободно и независимо друг от друга. При охлаждении фуллерита происходит фазовый переход *гцк* → *нк* (простая кубическая) и замораживание некоторых степеней свободы (см., например, [2]). Температура фазового перехода ($T_{фп}$) уменьшается, если в решетки имеется примесь. На рис.3 представлены полученные нами ДСК кривые для чистого фуллерита и фуллеритов, выделенных из растворов в атмосфере воздуха, кислорода и аргона. Интеркалирование приводит к сдвигу в

сторону низких температур пика фазового перехода, который в случае чистого фуллерита расположен при 263К. Из этих данных следует, что содержание примеси в фуллерите, полученном осаждением, больше, чем в сублимате. Более того, можно думать, что доля кристаллической фазы в нашем фуллерите меньше, чем в образце сравнения. Однако корреляции между концентрацией хорошо ограненных кристалликов, присутствующих на микрофотографиях, и параметрами фазового перехода ($T_{фп}$ и $\Delta_{фп}H$) мы пока не обнаружили.

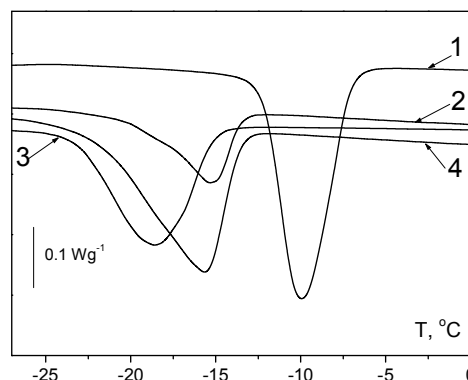


Рис.3. ДСК кривые для чистого фуллерита (1) и фуллеритов, полученных из растворов, насыщенных воздухом (2), Ar (3) и O_2 (4).

Таким образом, описанная процедура позволяет вводить молекулы газа в решетку фуллерита при низкой температуре. В отличие от метода горячего прессования описанный метод позволяет допировать фуллерит не только химически инертными газами. Более того, фуллерит, полученный высаливанием в атмосфере аргона, сохраняет достаточно высокую концентрацию аргона даже после длительного отжига в вакууме при 400 °С, а соединение $C_{60}Ar$, полученное горячим прессованием, теряет аргон при температуре 280 °С.

Работа поддержана РФФИ (Проект 03-03-32796).

Литература

1. R.H.Assink, J.E.Shirber, D.A.Loy, B.Morosin, G.Carlson «Intercalation of molecular species into the interstitial sites of fullerene» J.Mater.Res., 1992; v.7(8), p.2136.
2. E. Grivei, M. Cassart, J.-P. Issi, L. Langer, B. Nysten, J.-P. Michenaud, C. Fabre, A. Rassat "Anomalous specific heat of C_{60} " Phys.Rev.B: 1993, vol.48, No 11, p. 8514-8516.