

PREPARING OF FULLERITES BY THE METHOD OF FULLERENES PRECIPITATION BY ALCOHOLS FROM TOLUENE SOLUTIONS

**Shul'ga Yu.M.*^a, Martunenkov V.M.^a, Baskakov S.A.^a, Skokan E.V.^b,
Arkhangelskii I.V.^b, Schur D.V.^c, Pomytkin A.P.^{c,d}**

^a Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,
Chernogolovka, 142432, Russia

^b The Moscow M.V.Lomonosov State University, Moscow, 119899, Russia

^c Institute for Problems of Material Science of NAS of Ukraine,
3, Krzhizhanovsky str., 03142 Kiev, Ukraine

^d The National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnical Institute",
37, Pobedu av., Kiev, Ukraine

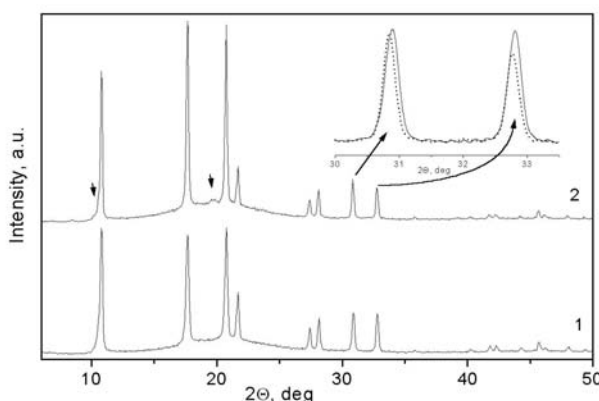
Introduction

The method of direct hydrogenation is used for preparation of polycrystalline hydrofullerites. It is connected with work in conditions of increased pressures and temperatures [1]. In this case and in the case of synthesis of polymeric phases by thermopressure treatment [2] the best results are achieved when recrystallized by vacuum sublimation samples of C₆₀ are used as starting substance. The sublimation process is labor-consuming enough and takes much time. The final product losses at vacuum sublimation can reach 50%. In the connection with it there is the task to search for alternative ways of starting substances preparation. As one of such ways the method of fast crystallization of fullerene from its saturated solution in aromatic solvent was chosen, in which any substance is added into this solution and which does not dissolve fullerene, but itself is dissolved in the aromatic solvent better than fullerene. During this process more soluble substance pulls out less soluble one from the solution [3, 4]. Below we describe our experiments on the fast precipitation, which allowed us to produce powders of well crystallized fullerites.

Results and discussion

For development of the technique of fullerites preparation by the method of fast precipitation toluene and benzene solutions of C₆₀ were used (the impurity of C₇₀ was less than 0,4% from C₆₀ content). Ethanol and isopropyl alcohol (2-propanol) were chosen as substances, which cause effect of fullerite precipitation (effect of salting out). Precipitation has been carried out by addition of super abundance of precipitative substance into fullerene solution. After addition of the alcohol the solution grew turbid fast enough owing to formation of solid phase.

XRD patterns of fullerite C₆₀ precipitated from toluene solution by 2-propanol is shown in Fig1 (curve 1).



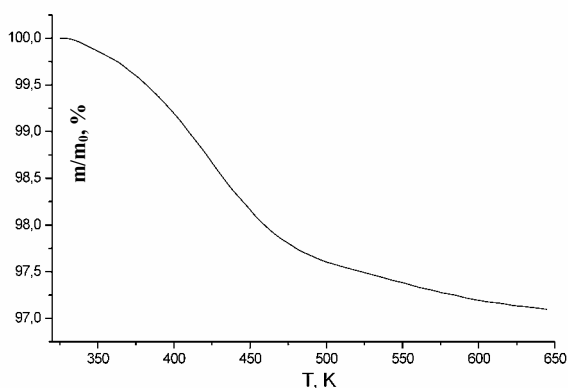
Here are the principle peaks which characterize well crystallized fullerite C₆₀ of fcc lattice (curve 2). The curve 3 in the figure represents XRD spectra of fullerite, precipitated from cooled to 280 K fresh prepared solution of C₆₀ in benzene. The last sample considerably surpasses the first one by its degree of the crystalline structure and comparable with a sample, prepared by vacuum sublimation (curve 2). The short arrows in the figure mark peaks, which are absent in XRD of fullerite of fcc lattice, are caused by distortions connected to alternation of basic tri-layer and admixture two-layer hexagonal packages [5].

Parameters a_0 of fcc lattice calculated for the samples 1 and 3 (fig.1) practically coincide with that for the sample, prepared by vacuum sublimation (1 – $14,26 \pm 0,02\text{Å}$; 2 – $14,17 \pm 0,01$; 3 – $2,18 \pm 0,01$). According to Sherrer's equation crystallite sizes (axis 111) were determined for the samples, prepared of the both methods.

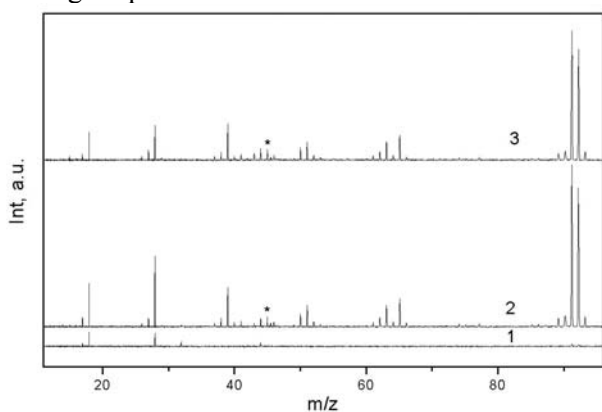
A characteristic TGA curve of mass loss of the samples studied (Fig.2) shows that the largest decreasing of the mass occurs in the temperature

* E-mail: shulga@icp.ac.ru

range 300-500 K and corresponds to removing solvent from the ramified and remote surface of connected among themselves C_{60} crystallites.



This conclusion is supported by mass-spectra analysis of gas, released out of the samples studied, at heating in inert medium (fig.3): spectrum 2 corresponds to room temperature, 3 – 373 – 473 K interval. The most intensive peaks ($m/z = 91$ and 92) in the spectra belong to toluene (solvent). The peak of $m/z = 45$ characterizing 2-propanol is present not only in spectra studied (is marked by badge *), but and in that of pure toluene too of about the same small values. The solvent remains in a sample of fullerite C_{60} even after heating it up to 373 K.



It is known, that formation of clusters can occur in the solutions of fullerenes [6]. It is understandable, that precipitation of fullerene from solution, where it exists as clusters or, moreover, as cluster fractals, it is impossible to produce fullerite with large values of areas of coherent dispersion. More perfect crystallites are produced at low temperature precipitation from fresh prepared solutions. The conclusion made in paper [3] remains correct: "fullerites, prepared by the method of salting out, are fast soluble in hydrocarbon solvents". It occurs even for well crystallized samples, as during salting out there are not conditions to form chemical bonds "fullerene-fullerene", and that is

impossible to exclude at high-temperature processes, such as evaporation or sublimation.

Conclusions

Thus, it is possible to prepare fullerite of different degree of crystalline structure by selecting the solvent and the substance with salting out effect, and by adjusting conditions of the process.

The work has been carried out under financial support of the Russian Foundation for Basic Research (Project N 03-03-32796 and N 01-03-32994).

References

1. Yu.M. Shul'ga, B.P. Tarasov, V.N. Fokin, N.Yu. Shul'ga, V.N. Vasilets, *Physika tverdogo tela*, 1999, **41**, 1520 (Phys. Solid State, 1999, **41**, 1391/Engl.Tr./
2. V.Blank, S.Buga, G.Dubitsky, N. Serebryanaya, M. Popov, V. Prokhorov "Properties and application of superhard and ultrahard fullerites", *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, ed. E.Osawa, 2002 (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht-Boston-London), p223-233.
3. D.V. Schur, A.G. Dubovoi, N.S. Anikina, S.Yu. Zaginaichenko, V.D. Dobrovol'skij, V.K. Pishuk, B.P. Tarasov, Yu.M. Shul'ga, K.A. Meleshevich, A.P. Pomytkin, A.D. Zolotareno "The production of ultrafine powders of fullerites by the salting out method", *Proceedings of Y11 International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Alushta-Crimea-Ukraine, Sept. 16-22, 2001, pp. 478-484.
4. I.V. Arkhangelskii, E.V. Skokan, Yu.A. Velikodnyi, V.V. Chernyshov, L.N. Sidorov, *Doklady AN*, 1998, **363**, 494 [Doklady Physical Chemistry, 1998, **363**, 413 (Engl. Transl.)].
5. E.V. Skokan, V.I. Privalov, I.V. Arkhangelskii, V.Yu. Davydov, N.B. Tamm, *J. Phys. Chem.* 1999, **103**, 2050.
6. V.N. Bezmelnitsyn, A.V. Yeletskii, M.V. Okun, *UPhN*, **168**, 1195 (in Russian).

ПОЛУЧЕНИЕ ФУЛЛЕРИТОВ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ СПИРТАМИ ИЗ РАСТВОРОВ ТОЛУОЛА

Шульга Ю.М.*^а, Мартыненко В.М.^а, Баскаков С.А.^а, Скокан Е.В.^б,
Архангельский И.В.^б, Щур Д.В.^в, Помыткин А.П.^{в,г}, Астрелин И.М.^г

^а Институт проблем химической физики РАН,

Черноголовка, Московская обл. 142432, Российская Федерация

^б Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119899 Российская Федерация

^в Институт проблем материаловедения НАНУ,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142 Украина

^г Национальный технический университет Украины «КПИ»,
пр. Победы, 37, Киев, Украина

Введение

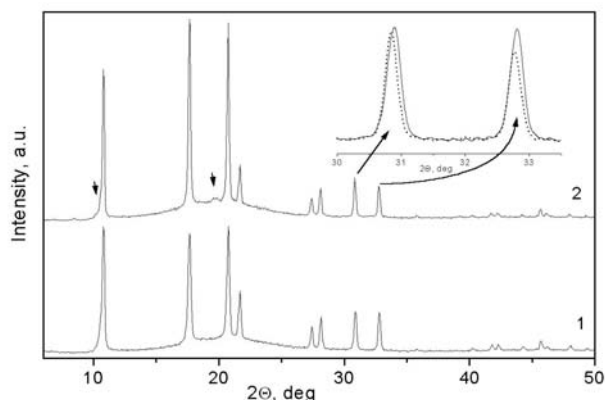
Для получения поликристаллических гидрофуллеритов применяется метод прямого гидрирования фуллеренов, что связано с работой в условиях повышенных давлений и температур [1]. В этом случае и в случае синтеза полимерных фаз методом термобарической обработки [2] лучшие результаты достигаются при использовании в качестве исходного препарата перекристаллизованного вакуумной сублимацией образцов фуллерита C_{60} . Процесс сублимации достаточно трудоемок и длителен. Потери конечного продукта при этом могут достигать 50%. В связи с этим возникает задача поиска альтернативных способов получения исходных препаратов. В качестве одного из таких процессов был выбран метод быстрой кристаллизации фуллерена из насыщенного раствора в ароматическом растворителе при добавлении вещества, которое не растворяет фуллерен, но само растворимо в этом растворителе лучше чем фуллерен. Во время этого процесса более растворимое вещество вытесняет менее растворимое из раствора [3, 4].

Результаты и обсуждение

Для отработки методики получения фуллеритов методом быстрого осаждения использовали толуольный и бензольный растворы чистого C_{60} (примесь C_{70} составляла менее 0,4% от содержания C_{60}). В качестве веществ, которые вызывают эффект осаждения фуллерита (эффект высаливания) были выбраны этанол и изопропиловый спирт (2-пропанол). Осаждение проводили добавлением многократного избытка осадителя в раствор

фуллеренов. При добавлении спирта раствор достаточно быстро мутнел вследствие выделения твердой фазы.

Дифрактограмма фуллерита C_{60} , осажденного из раствора толуола изопропанолом приведена на рис.1 (кривая 1).



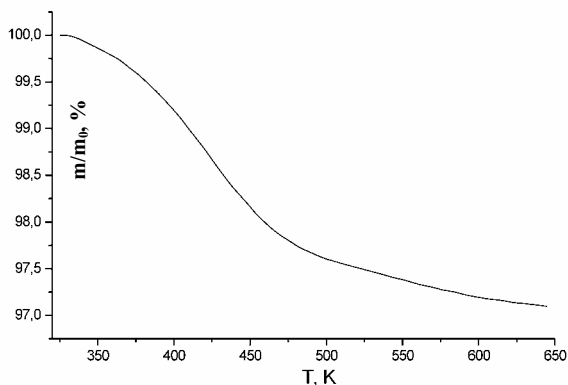
В ней присутствуют основные пики, характерные для хорошо закристаллизованного фуллерита C_{60} с гцк решеткой (кривая 2). Кривая 3 на этом рисунке является дифрактограммой фуллерита, полученного осаждением из охлажденного до 280 К свежеприготовленного раствора C_{60} в бензоле. Этот образец по степени кристалличности значительно превосходит первый и сравним с образцом, полученным путем вакуумной сублимации (кривая 2). Короткими стрелками на рисунке отмечены пики, отсутствующие на дифрактограмме фуллерита с гцк решеткой, и которые обусловлены искажениями, связанными с чередованием основной трехслойной кубической и примесной двухслойной гексагональной упаковок [5].

Параметры a_0 гцк решетки, рассчитанные для образцов 1 и 3 (рис.1) практически совпадают по величине с a_0 для

* E-mail: shulga@icp.ac.ru

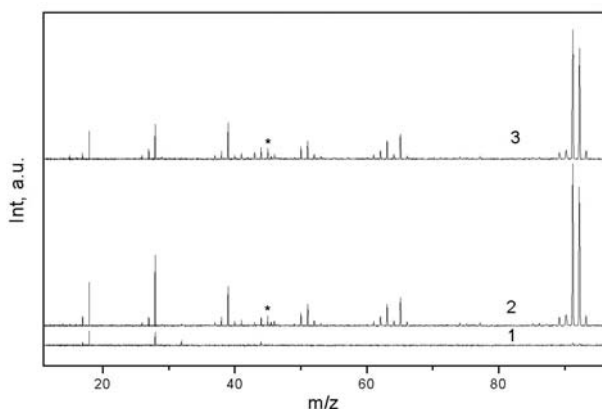
образца, полученного вакуумной сублимацией ($1-14,26 \pm 0,02\text{A}$; $2-14,17 \pm 0,01$; $3-2,18 \pm 0,0,1$). Для образцов, полученных обоими методами, по уравнению Шеррера были рассчитаны размеры кристаллитов (в направлении 111).

Характерная ТГА кривая потери массы



изученными образцами (рис2) показывает, основное уменьшение массы осуществляется в области температур 300-500 К и соответствует удалению растворителя с разветвленной и труднодоступной поверхности сросшихся между собой кристаллитов C_{60} .

Этот вывод подтверждается масс-спектральным анализом газа, выделяющегося из образцов при нагревании в инертной атмосфере (рис.3): спектр 2 соответствует комнатной температуре, 3 – интервалу 373-473 К. Наиболее интенсивные пики ($m/z=91$ и 92) принадлежат толуолу (растворитель). Пик с $m/z=45$, характерный для изопропанола, присутствует не только в изученных спектрах (помечен значком * на рис.), но и в спектре чистого толуола, причем с примерно одинаковыми небольшими значениями. Растворитель остается в образце фуллерита C_{60} даже после нагревания вплоть до 373 К.



Известно, что в растворах фуллерена может идти его кластеризация [6]. Понятно, что

осаждением из растворов, где фуллерен находится в виде кластеров или, более того, в виде кластерных фракталов, невозможно получить фуллерит с большими размерами областей когерентного рассеяния. Более совершенными получаются кристаллиты при низкотемпературном осаждении из свежеприготовленных растворов. Остается верным вывод (3): «фуллериты, полученные методом высаливания, быстро растворимы в углеводородных растворителях». И происходит это даже для хорошо закристаллизованных образцов, поскольку при высаливании отсутствуют условия для образования химических связей «фуллерен-фуллерен», что нельзя исключить при высокотемпературных процессах, таких как выпаривание или сублимация.

Выводы

Таким образом, подбирая растворитель и осадитель и регулируя условия процесса, можно описанным выше методом получать фуллерит различной степени кристалличности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 03-03-32796 и № 01-03-32994).

Литература

1. Ю.М. Шульга, Б.П. Тарасов, В.Н. Фокин, Н.Ю. Шульга, В.Н. Василец, Физика твердого тела, 1999, **41**, 1520 (Phys. Solid State, 1999, **41**, 1391/Engl.Tr./)
2. V.Blank, S.Buga, G.Dubitsky, N. Serebryanaya, M. Popov, V. Prokhorov "Properties and application of superhard and ultrahard fullerites", Perspectives of Fullerene Nanotechnology, ed. E.Osawa, 2002 (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht-Boston-London), p223-233.
3. D.V. Schur, A.G. Dubovoi, N.S. Anikina, S.Yu. Zaginaichenko, V.D. Dobrovolskij, V.K. Pishuk, B.P. Tarasov, Yu.M. Shul'ga, K.A. Meleshevich, A.P. Pomytkin, A.D.Zolotarev "The production of ultrafine powders of fullerites by the salting out method", Proceedings of Y11 International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Alushta-Crimea-Ukraine, Sept. 16-22, 2001, pp. 478-484.
4. И.В. Архангельский, Е.В. Скокан, Ю.А. Великодний, В.В. Чернышев, Л.Н. Сидоров, Доклады АН, 1998, **363**, 494 [Doklady Physical Chemistry, 1998, **363**, 413 (Engl.Transl.)].
5. E.V.Skokan, V.I. Privalov, I.V. Arkhangelskii, V.Yu. Davydov, N.B. Tamm, J. Phys. Chem. 1999, **103**, 2050.
6. В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь, УФН, **168**, 1195 (in Russian).