

CARBON NANOMATERIALS UNDER HIGH PRESSURE

Ossipyan Yu.A.*

Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district, 142432, Russia

A large number of the double bonds in the fullerene molecule results in its rather high chemical activity. Already intense light irradiation at atmospheric pressure leads to C_{60} dimerization. High pressure applied to C_{60} gives rise to a manifold of new polymeric phases formed. There is one element in the C_{60} equilibrium T - P phase diagram that is well stated so far, *i.e.*, the low-pressure boundary of the region where polymerization takes place. This boundary is extrapolated to normal conditions and has a slope of about 43 K/kbar. Other phase boundaries are only sketched by means of the experiments with the arbitrarily chosen times of the thermobaric treatment therefore the present T - P phase diagram is of a thermal-kinetic nature.

The crystal structures of the three phases forming at pressures up to 85 kbar are studied rather well. In the low-temperature range of 100 to 300°C, linear polymerization of the C_{60} molecules takes place; this lowers the symmetry of the pristine FCC lattice to orthorhombic. At temperatures above 400°C and pressures to 40–45 kbar, a tetragonal phase is normally obtained where the bound C_{60} molecules form rectangular nets. At higher pressures and temperatures above 400°C, the C_{60} molecules are bound in the hexagonal nets to form the rhombohedral phase. The C_{60} molecules become unstable above 800°C, and the fullerite rapidly transforms to the atomic forms of carbon.

A set of the high-density states including three crystalline and two amorphous phases has been reported after the thermobaric treatment of C_{60} in the pressure range 80 to 140 kbar at temperature up to 2000°C during the time as short as 2 min. It is assumed that the C_{60} molecules in the phases obtained at the utmost external parameters can undergo partial destruction, fusion at their facets, *etc.* The products treated under extreme conditions do not recover to the pristine FCC phase of the C_{60} monomer by means of annealing at atmospheric pressure, unlike the phases obtained under more mild conditions.

The thermally activated nature of the

polymerization process is distinctly demonstrated in the resistivity measurements on C_{60} subjected to shock compression to 200 kbar. The experiments were performed with the initial temperature equal to 77 K or ambient. The characteristic experimental times are less than 2 μ s. It is found that the C_{60} conductivity abruptly, in about 100 ns, increases by 6 to 8 orders of magnitude as the pressure of the shock wave exceeds 100 kbar, then returns to the initial value on decompression. The specific electric conductivity of the C_{60} crystals was estimated at 200 kbar as $5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ for the initial temperature of 293 K and as $0.07 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ for the initial temperature of 77 K. The X-ray analysis showed that C_{60} thus compressed retains the pristine FCC structure, the lattice parameter being reduced to 14.145 Å. So, shock-compressed C_{60} behaves as a semiconductor with the strongly decreasing band gap, but polymerization seems unlikely in these experiments.

Related phenomena of the high-pressure chemical activity of the double bonds were also found in the behavior of the C_{60} molecular complexes under the inert-medium pressure as well as in the behavior of C_{60} under high hydrogen pressure. For example, there were observed anomalies in the pressure dependence of the Raman spectra of the TMTSF- C_{60} complex at room temperature that were assumed to be due to the charge transfer and binding between the components. Then the pressure dependence of the resistivity of the $\text{ET}_2\cdot C_{60}$ complex was found to be anomalous at 150°C, and the subsequent characterization at atmospheric pressure led to a conclusion that the anomalies were connected with dissociation of the $\text{ET}_2\cdot C_{60}$ complex concomitant with C_{60} polymerization.

When high pressure of gaseous hydrogen is applied at elevated temperatures, fullerenes react with hydrogen. At rather low pressures to 150 atm, the C_{60} reaction with hydrogen is limited to formation of the most stable configurations like $C_{60}\text{H}_{18}$, $C_{60}\text{H}_{24}$ and $C_{60}\text{H}_{36}$ that were previously obtained also by means of various exchange reactions at atmospheric pressure. Other products

* Fax: 7 (096) 524 9701

E-mail: ossipyan@issp.ac.ru

were prepared when pressure was increased to 30–70 kbar. Hydrogen in these products was involved in two states, at least, that is as covalently bound hydrogen atoms and as molecular hydrogen interstitially dissolved in the BCC or FCC crystal lattice of hydrofullerene. Chemical saturation of the C_{60} molecule with hydrogen approaches $C_{60}H_{60}$ when the temperature of the high-pressure synthesis is adequately varied.

Hydrogen-rich products (up to about 7 wt.% hydrogen) were also synthesized and recovered to atmospheric pressure when carbon nanotubes and carbon nanofibers were treated under hydrogen pressure as high as 90 kbar. Hydrogen in these compounds also occupies different states. A minor part (less than 0.5 wt.%) can be associated with

physisorption, this part leaves the samples upon heating to room temperature. The major part of hydrogen is stable in the samples at ambient conditions and is evolved only on heating above $\sim 500^\circ\text{C}$. A study of the optic (IR) spectra and the X-ray diffraction indicates that less than a half (about 40%) of the total content of hydrogen in the products recovered to ambient conditions is chemically bound on covalent bonds whereas the better half is in some other state.

To summarize the available experimental data, we note that the high-pressure behavior of the carbon nanomaterials makes a new field in physics and chemistry of carbon.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Осипьян Ю.А.*

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Наличие в молекуле фуллерена большого числа двойных связей делает его химически весьма активным. Уже при атмосферном давлении интенсивное облучение светом ведет к димеризации C_{60} . Приложение высоких давлений дает большое многообразие образующихся полимерных фаз C_{60} . Единственным хорошо установленным элементом равновесной фазовой T - P диаграммы C_{60} является нижняя граница давлений для области существования полимерных фаз, которая экстраполируется к нормальным условиям и имеет наклон около 43 К/кбар. Прочие границы фазовых областей лишь оконтурены в опытах с различными временами термобарообработки, поэтому существующая T - P диаграмма носит температурно-кинетический характер.

Относительно хорошо определены структуры трех фаз, образующихся при давлениях до 85 кбар. При температурах 100–300°C линейная полимеризация молекул C_{60} ведет к понижению симметрии исходной ГЦК решетки до орторомбической. При температурах выше 400°C и давлениях до 40–45 кбар образуется тетрагональная фаза, в которой молекулы C_{60} соединяются в прямоугольные сетки. При более высоких давлениях и температурах выше 400°C молекулы C_{60} соединяются в гексагональные сетки; образуется ромбоэдрическая фаза. Выше 800°C молекулы C_{60} становятся неустойчивыми, и фуллерит быстро переходит в атомарные формы углерода.

В области 80–140 кбар при температурах до 2000°C и малых (до 2 мин) временах обработки получен набор высокоплотных состояний, включающий три кристаллические и две аморфные фазы. Предполагается, что в фазах, полученных при предельных параметрах обработки, молекулы C_{60} могут частично разрушаться, сливаются по граням и т.д. После обработки в этих условиях продукты в исходную ГЦК фазу мономера C_{60} уже нельзя вернуть посредством отжига при атмосферном

давлении, в отличие от фаз, получаемых в более мягких условиях.

Термоактивируемый характер полимеризации ярко проявился в опытах по измерению электропроводности C_{60} при ударном сжатии до 200 кбар. Опыты проводились при начальной температуре, равной комнатной или 77 К. Характерные времена в этих опытах не превышают 2 мс. Обнаружено, что с повышением давления в ударной волне выше 100 кбар проводимость C_{60} резко, за время порядка 100 нс, возрастает на 6–8 порядков, а при снятии нагрузки падает до исходного значения. Оценка удельной электропроводности кристаллов C_{60} при сжатии до 200 кбар показала, что она достигает $5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при исходной температуре 293 К и $0.07 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для 77 К. По данным рентгенофазового анализа C_{60} после опытов сохраняет исходную ГЦК структуру с параметром решетки, уменьшенным до 14.145 Å. Таким образом, при ударном сжатии C_{60} ведет себя как полупроводник с резко уменьшающейся шириной запрещенной зоны, но полимеризации в условиях опытов, вероятно, не происходит.

Родственные проявления химической активности двойных связей под давлением обнаружены при исследовании поведения молекулярных комплексов C_{60} под давлением инертной среды или поведения C_{60} под высоким давлением водорода. Например, в рамановских спектрах молекулярного комплекса $\text{TMTSF}\cdot\text{C}_{60}$ были обнаружены аномалии под давлением при комнатной температуре, интерпретируемые как перенос заряда и образование связей между компонентами, а для комплекса $\text{ET}_2\cdot\text{C}_{60}$ обнаружены аномалии зависимости электросопротивления от давления при 150°C, которые по данным последующих измерений при атмосферном давлении были связаны с распадом комплекса и образованием C_{60} полимера.

В атмосфере газообразного водорода при повышенных температурах фуллерены

* Факс: 7 (096) 524 9701

E-mail: ossipyan@issp.ac.ru

реагируют с водородом. При невысоких давлениях до 150 атм реакция C_{60} с водородом ограничивается образованием устойчивых конфигураций $C_{60}H_{18}$, $C_{60}H_{24}$, $C_{60}H_{36}$, которые ранее были известны как продукты обменных реакций при атмосферном давлении. Повышение давления до 30–70 кбар позволяет получать продукты, в которых водород находится, как минимум, в двух состояниях, в виде атомарного водорода, присоединенного на ковалентные связи и в форме молекулярного водорода, растворенного в междуузлиях ОЦК или ГЦК кристаллической решетки гидрофуллерена. Химическое насыщение молекулы C_{60} водородом при соответствующем варьировании температуры синтеза под давлением приближается к предельному $C_{60}H_{60}$.

При обработке углеродных нанотрубок и нановолокон под давлением водорода до 90 кбар тоже были получены и сохранены до атмосферного давления продукты с высоким,

до ~7 вес.%, содержанием водорода. Состояние водорода в этих продуктах также многовариантно. Присоединение малой части (менее 0.5 вес.%) можно связать с физисорбцией, эта часть водорода уходит из образцов при отогреве до комнатной температуры. Основная часть водорода сохраняется в продуктах при комнатной температуре и удаляется лишь при температурах выше ~500°C. Исследования оптических ИК спектров и рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что почти половина (~40 %) водорода в продуктах, отогретых до комнатной температуры, присоединена на ковалентные связи, а остальная часть находится в ином состоянии.

Суммируя накопленные факты, можно сказать, что поведение углеродных наноматериалов под давлением открывает новый раздел физики и химии углерода.