

THERMODYNAMICS OF CARBON NANOSTRUCTURES: FULLERENE C₆₀, POLYMERIC PHASES OF C₆₀, HYDROFULLERENE C₆₀H₃₆

Markin A.V.^{*}, **Lebedev B.V.**, Smirnova N.N.

Chemistry Institute, Nizhnii Novgorod State University,
Gagarin Pr. 23/5, 603950, Nizhnii Novgorod, Russian Federation

Introduction

Fullerenes and their derivatives as substances of a quite unique molecular structure are of indisputable interest for the studies of thermodynamic characteristics, regularities of their changes on heating and cooling, the behavior at high pressures and temperatures and under the influence of other factors. It is obvious, at present, that the investigation of the thermodynamic properties of fullerene C₆₀, polymeric phases being formed in the pressure-initiated polymerization of C₆₀ and fullerene hydrides [1], the determination of dependences of their properties on composition, structure and other factors and the critical approach in the analysis of the results obtained are an urgent problem.

In this connection, the aim of the present work is the analysis and the generalization of the data of calorimetric studies of the thermodynamic properties for fullerene C₆₀, crystalline dimers (C₆₀)₂, orthorhombic (O), tetragonal (T) and rhombohedral (R) polymeric phases of C₆₀, amorphous graphite-like polymer and fullerene hydride C₆₀H₃₆.

Samples and apparatus

The sample of fullerite C₆₀ (not less than 99.98 mass% C₆₀) was synthesized at the Institute of Organometallic Chemistry of RAS (Nizhny Novgorod). Hydrofullerene C₆₀H₃₆ (the content of the most stable isomer with T-symmetry is 98 mass%) was prepared at the Institute of Problems of Chemical Physics (Chernogolovka, Moscow region). Samples of crystalline dimers, O-, T-, R-polymeric phases of C₆₀ and the amorphous graphite-like polymer of C₆₀ were produced by the pressure-treatment of fcc C₆₀ in a GPa range at various temperatures (290-1270 K). The synthesis was performed on high-pressure devices "Maxim" of piston-cylinder type and "Toroid" at the Institute of High Pressure Physics (Troitsk, Moscow region). For the calorimetric study the samples with a maximum content of the main phase were selected. All objects were characterized by X-ray diffraction and vibrational spectroscopy.

Temperature dependences of heat capacity, temperatures and enthalpies of phase transitions and chemical transformations were examined in a

BKT-3.0 completely automated adiabatic vacuum calorimeter with a discrete heating over the range 6-350 K and an ADKTTM high-precision dynamic calorimeter operating by the principle of triple thermal bridge between 300 and 670 K. As the analysis of calibration and testing results showed, an uncertainty of C_p^o measurements at helium temperatures is ±2%, in the range 40-80 K ±0.5%, from 80 to 350 K ±0.2% and within to ±1.5% between 350 and 670 K. As to transition temperatures, the uncertainties are 0.02 K over the range 6-350 K and ±0.2 K between 350 and 670 K.

Results and discussion

Till now, the data on the heat capacity and the thermodynamic properties of fullerene C₆₀ over 2-650 K range are cited in literature. In most cases, these data were obtained by estimation methods (DSC, TTR) or for the samples not characterized yet. This is likely to be regarded as the principle reason of their numerical discrepancies. Nevertheless, it was established that in the temperature interval under study fullerene C₆₀ exists in three states: in the form of glass-like crystals crII', crystals (arbitrarily crII) and plastic crystals (crI). The temperature dependence of the heat capacity C_p^o = f(T), thermodynamic characteristics of transformations crystal → crystal are discussed in detail in the work. In Table are listed the standard thermodynamic functions at 298.15 K.

The heat capacity of hydrofullerene C₆₀H₃₆, unlike C₆₀, has no special features in the range 5-350 K: it gradually increases as temperature rises. A lattice component of isochoric heat capacity at T≅30 K stop to depend on temperature that is typical for molecular crystals. The character of relation C_p^o = f(T) for C₆₀ and C₆₀H₃₆ is similar since the main contribution to the heat capacity is made by vibrations of C₆₀ surfaces. In Table are given its thermodynamic functions at 298.15 K.

*Fax: (8 312) 65-64-50 E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

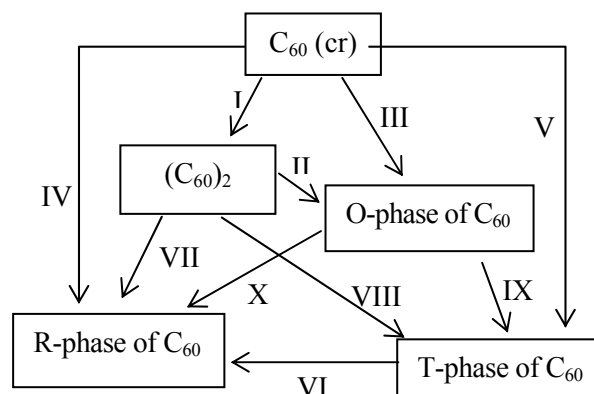
Table. Thermodynamic functions of studied objects at T=298.15 K and p=101.325 kPa (per mole C₆₀ – M=720.66 g/mol; for C₆₀H₃₆ – M=756.94 g/mol)

Objects	C _p ^o (298.15), J/K mol	H ^o (298.15) – H ^o (0), kJ/mol	S ^o (298.15), J/K mol	-[G ^o (298.15) – H ^o (0)], kJ/mol
Fullerite C ₆₀ (f. c. c.) ^a	524.8	72.44	426.5	54.72
C ₆₀ H ₃₆ ^a	690.0	84.94	506.8	66.17
Dimer (C ₆₀) ₂	534.3	64.96	379.4	48.16
O-phase C ₆₀	517.5	60.50	339.4	40.70
T-phase C ₆₀	527.3	58.78	316.2	35.49
R-phase C ₆₀	517.6	59.10	311.8	33.86
Graphite-like C ₆₀ ^a	495.5	62.49	382.0	51.40

^aliterature data [1]

The previous thermodynamic studies of polymeric phases of C₆₀ were performed mainly with using differential scanning calorimeters. It was found that the samples investigated earlier as individual O-, T- and R-phases were often mixtures of polymeric C₆₀ phases. The data obtained in the given work on the thermodynamic properties of the dimer (C₆₀)₂ and O-, T- and R-polymeric phases in the range from T→0 to 650 K belong to the samples exhibiting the maximum degree of purity. It is worth of note that the thermodynamics of (C₆₀)₂ was studied first; its zero entropy was evaluated from the contributions of the configurational entropy and the entropy of mixing of molecules in various orientational states. The low-temperature heat capacity (T<70 K) of the objects was analyzed on the base of the multifractal generalization of Deby's theory of heat capacity of solids. The values of the fractal dimension *D* allow the conclusion about the heterodynamics of their structure. The heat capacity of C₆₀ is always greater than that of crystalline polymeric phases of C₆₀. This can be explained by the decrease in the contribution of rotary degrees of freedom to the heat capacity of the polymers since the C₆₀ molecules, in this case, seem to be bonded one with another by hard covalent links. The rigidity of the molecular skeleton of the polymers is also reflected on the characteristic temperatures {θ_D(N=3)=56.1 K for C₆₀, θ_D(N=3)=61.7 K for O-phase and θ_D(N=3)=114.1 K for T-phase}. Their endo-transformations were determined in the range 450-550 and the thermodynamic characteristics were given. It was established that the endo-transition was caused with the depolymerization of the polymer crystals to the starting C₆₀ and that it can't be attributed to an equilibrium transformation polymer – monomer. The data were used to calculate the thermodynamic functions (at 298.15 K, Table). A cycle of hypothetical inter-

transformations of the tested objects was composed and entropies of the appropriate reactions were evaluated. The entropies of reactions of formation of the polymeric phases of C₆₀ from fcc phase of fullerite C₆₀ increase in the following sequence ΔS^o {(C₆₀)₂} < ΔS^o (O phase) < ΔS^o (T phase) < ΔS^o (R phase).



In the work the thermodynamic data [1] for the amorphous graphite-like phase from fragments of a molecular cluster of C₆₀ were analyzed.

Authors thank INTAS (project 00-807), the Russian Foundation for Basic Research (Nos. 01-03-32061 and 00-03-40136) and the Ministry of Science and Industry of Russian Federation for the financial support.

Reference

1. B.V. Lebedev, Thermodynamic properties of fullerenes and its derivatives. *Rus. J. Phys. Chem.* 2001, 75 (5) 775-793.

ТЕРМОДИНАМИКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР: ФУЛЛЕРЕНА C_{60} , ПОЛИМЕРНЫХ ФАЗ C_{60} , ГИДРОФУЛЛЕРЕНА $C_{60}H_{36}$

Маркин А.В.^{*}, Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н.

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, к. 5,
Нижний Новгород, 603950 Россия

Введение

Фуллерены и их производные, как вещества совершенно уникальной молекулярной структуры, представляют несомненный интерес для исследований термодинамических характеристик, закономерностей их изменений при нагревании и охлаждении; поведения в условиях высоких давлений и температур, а также под влиянием других факторов воздействия. В настоящее время очевидно, что изучение термодинамических свойств фуллерена C_{60} , полимерных фаз, образующихся в результате иницируемой давлением его полимеризации, гидридов фуллеренов [1], получение зависимостей их свойств от состава, структуры и других факторов, а также критический подход в анализе полученных результатов, представляет собой актуальную задачу.

В этой связи целью настоящей работы является анализ и обобщение данных калориметрических исследований термодинамических свойств фуллерена C_{60} , кристаллических димерных $(C_{60})_2$, орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз C_{60} , аморфного графитоподобного полимера и гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$.

Характеристики образцов и аппаратуры

Образец фуллерита C_{60} (с содержанием C_{60} не менее 99.98 масс. %) синтезирован в ИМХ РАН (Нижний Новгород). Гидрофуллерен $C_{60}H_{36}$ (с содержанием наиболее стабильного изомера с T-симметрией 98 мас. %) приготовлен в ИПХФ РАН (Черноголовка, Московская область). Образцы кристаллических димерных $(C_{60})_2$ и O-, T-, R-полимерных фаз C_{60} , а так же аморфный графитоподобный C_{60} получены обработкой г.ц.к. C_{60} давлениями в гигапаскальном диапазоне при различных температурах (от 290 до 1270 К). Синтез осуществляли на аппаратах высокого давления "Максим" (типа поршень-цилиндр) и "Тороид" в ИФВД РАН (Троицк, Московская область). Для калориметрического изучения отобраны образцы с максимальным содержанием основной фазы. Все

объекты охарактеризованы рентгеновской дифракцией и колебательной спектроскопией.

Температурные зависимости теплоемкости, температуры и энтальпии фазовых переходов и химических превращений были изучены в полностью автоматизированном адиабатическом вакуумном калориметре с дискретным нагревом БКТ-3.0. в области 6–350 К и высокоточном динамическом калориметре АДКТТМ, работающим по принципу тройного теплового моста, в области 300–670 К. Из анализа результатов калибровок и проверок установлено, что погрешность измерений C_p^0 при гелиевых температурах $\pm 2\%$, в области 40–80 К - $\pm 0.5\%$, $\pm 0.2\%$ в интервале 80–350 К и в пределах $\pm 1.5\%$ в области 350–670 К, а температур превращений – 0.02 К в области 6–350 К и ± 0.2 К в области 350–670 К.

Результаты и их обсуждение

К настоящему времени в литературе имеются данные о теплоемкости и термодинамических свойствах фуллерена C_{60} для области 2–650 К. В большинстве случаев эти данные были получены оценочными методами (ДСК, ТВР), либо для не охарактеризованных образцов. Это, по-видимому, основная причина их численных расхождений. Тем не менее, установлено, что в изученной области фуллерен C_{60} существует в трех состояниях: в форме стеклоподобных кристаллов kII', кристаллов (условно kII) и пластических кристаллов (kI). Температурная зависимость теплоемкости $C_p^0 = f(T)$, термодинамические характеристики превращений кристалл → кристалл подробно обсуждаются в работе. Стандартные термодинамические функции при 298.15 К представлены в таблице.

Теплоемкость гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ в области 5–350 К, в отличие от C_{60} , не имеет каких-либо особенностей: плавно увеличивается с ростом температуры. Решеточная составляющая изохорной теплоемкости выходит на насыщение при $T \cong 30$ К, что характерно для

*Факс: (8 312) 65-64-50 E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

Таблица. Термодинамические функции изученных веществ при $T=298.15$ К и $p=101.325$ кПа (в расчете на моль C_{60} – $M=720.66$ г/моль; для $C_{60}H_{36}$ – $M=756.94$ г/моль)

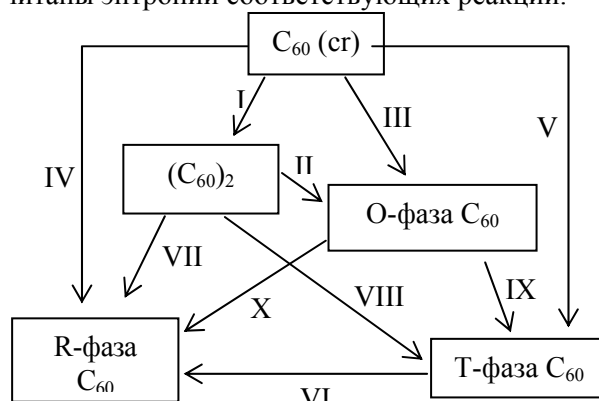
Вещества	$C_p^\circ(298.15)$, Дж/К·моль	$H^\circ(298.15) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(298.15)$, Дж/К·моль	$-[G^\circ(298.15) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
фуллерит C_{60} (г. ц. к) ^a	524.8	72.44	426.5	54.72
$C_{60}H_{36}$ ^a	690.0	84.94	506.8	66.17
димер $(C_{60})_2$	534.3	64.96	379.4	48.16
О-фаза C_{60}	517.5	60.50	339.4	40.70
Т-фаза C_{60}	527.3	58.78	316.2	35.49
Р-фаза C_{60}	517.6	59.10	311.8	33.86
Graphite-like C_{60} ^a	495.5	62.49	382.0	51.40

^aданные литературы [1]

молекулярных кристаллов. Характер зависимости $C_p^\circ = f(T)$ для C_{60} и $C_{60}H_{36}$ похож, поскольку основной вклад в теплоемкость вносят колебания поверхностей C_{60} . В таблице представлены термодинамические функции его при 298.15 К.

Выполненные ранее термодинамические исследования полимерных фаз C_{60} проводились в основном с использованием дифференциальных сканирующих калориметров. Установлено, что изученные ранее в качестве индивидуальных О, Т и R фаз образцы зачастую представляли собой некие смеси полимерных фаз C_{60} . Полученные в настоящей работе данные о термодинамических свойствах димера $(C_{60})_2$ и О, Т и R полимерных фаз C_{60} в области от $T \rightarrow 0$ до 650 К относятся к образцам максимальной степени чистоты. Следует заметить, что термодинамика $(C_{60})_2$ изучена нами впервые, для него оценено значение нулевой энтропии по вкладам конфигурационной энтропии и энтропии смешения молекул различных ориентационных состояний. Низкотемпературная теплоемкость ($T < 70$ К) указанных объектов проанализирована на основе мультифрактального обобщения теории теплоемкостей твердых тел Дебая. В результате полученных значений фрактальной размерности D сделаны заключения о гетеродинамичности их структуры. Теплоемкость у C_{60} всюду больше, чем у кристаллических полимерных фаз C_{60} . Очевидной причиной этого является снижение вклада вращательных степеней свободы в теплоемкость полимеров, поскольку молекулы C_{60} в этом случае оказываются связанными друг с другом жесткими ковалентными связями. Жесткость молекулярного каркаса полимеров отражается и на характеристических температурах ($\Theta_D(N=3) = 56.1$ К для C_{60} , $\Theta_D(N=3) = 61.7$ К для О-фазы и $\Theta_D(N=3) = 114.1$ К для Т-фазы). В области 450–550 К для

них выявлены эндо-превращения и приведены термодинамические характеристики. Установлено, что наблюдавшийся эндо-переход обусловлен деполимеризацией кристаллов полимеров до исходного C_{60} , а также что его нельзя отнести к равновесному превращению полимер-мономер. По полученным данным рассчитаны термодинамические функции (при 298.15 К в таблице). Составлен цикл гипотетических взаимопревращений изученных объектов и рассчитаны энтропии соответствующих реакций.



Энтропии реакций образования полимерных фаз C_{60} из г.ц.к. фазы фуллерита C_{60} возрастают в следующем ряду $\Delta S^\circ \{(C_{60})_2\} < \Delta S^\circ$ (О фаза) $< \Delta S^\circ$ (Т фаза) $< \Delta S^\circ$ (R фаза).

В работе проанализированы термодинамические данные [1] аморфной графитоподобной фазы из осколков молекулярного кластера C_{60} . Авторы благодарят за финансовую поддержку INTAS (проект 00-807), РФФИ (проекты 01-03-32061 и 00-03-40136) и Минпромнауки РФ.

Литература

1. Лебедев Б.В. Термодинамические свойства фуллеренов и их производных. Ж. физ. хим. 2001, 75 (5) 775-793.