

Влияние механизмов сорбции азота на свойства фуллерита C_{60} в широком интервале температур

И.В. Легченкова, К.А. Яготинцев, Н.Н. Гальцов,
В.В. Мелешко, Ю.Е. Стеценко, А.И. Прохвятилов

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: prokhvatilov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 14 февраля 2014 г., опубликована онлайн 23 июня 2014 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии исследовано влияние сорбции азота под давлением 30 атм в температурном интервале 200–550 °С на структурные и термодинамические свойства фуллерита C_{60} . Изучена кинетика сорбции азота при разных температурах, построены зависимости решеточного параметра от времени насыщения фуллерита азотом. Установлено изменение механизма сорбции с повышением температуры насыщения. Диффузионное заполнение решеточных октаэдрических пустот молекулами азота при температурах ниже 450 °С в области более высоких температур сменяется химическим взаимодействием азота с молекулами фуллерена, приводящим к образованию нового молекулярного вещества: нитрида фуллерита $C_{60}N_x$. Установлено, что переход от физсорбции к хемосорбции азота фуллеритом (адсорбционный кроссовер) происходит в области температур насыщения 450 °С > T > 400 °С. Показано, что при нитрогенизации молекул C_{60} резко возрастает объем кубической ячейки, уменьшается интенсивность рентгеновских отражений и происходит их сильное уширение. Определены предельные деформации ГЦК решетки, а также характерные времена диффузионного заполнения решеточных пустот и нитрогенизации в случаях физической и химической сорбции азота соответственно. Установлено, что нитрогенизация молекул фуллерита приводит к значительному уменьшению теплового расширения кристаллов, подавлению ориентационного фазового перехода и процессов формирования стеклоподобного состояния.

Методом рентгеновської дифрактометрії досліджено вплив сорбції азоту під тиском 30 атм в температурному інтервалі 200–550 °С на структурні та термодинамічні властивості фулериту C_{60} . Вивчено кінетику сорбції азоту при різних температурах, побудовано часові залежності параметра ґратки від часу насичення фулериту. Встановлено зміну механізму сорбції з підвищенням температури насичення. Дифузійне заповнення октаедричних пустот ґратки молекулами азоту при температурах нижче 450 °С в області високих температур змінюється хімічною взаємодією азоту з молекулами фулерену, яка призводить до створення нової молекулярної речовини: нітриду фулериту $C_{60}N_x$. Встановлено, що перехід від фізсорбції до хемосорбції азоту фулеритом (адсорбційний кросовер) відбувається в області температур насичення 450 °С > T > 400 °С. Показано, що при нітрогенизації молекул C_{60} різко зростає об'єм кубічної ґратки, зменшується інтенсивність рентгеновських відбитків, та відбувається їх сильне розширення. Визначено крайні значення деформації ГЦК ґратки, а також час заповнення октаедричних пустот ґратки і нітрогенизації у випадках дифузійної та хімічної сорбції азоту. Встановлено, що нітрогенизація молекул фулериту призводить до значного зменшення теплового розширення кристалів, пригніченню орієнтаційного фазового переходу та процесів формування стану скла.

PACS: 61.05.cp Рентгеновская дифракция;

71.20.Tx Фуллерены и смежные материалы; интеркалированные соединения.

Ключевые слова: фуллерит C_{60} , рентгеновская дифрактометрия, интеркаляция и нитрогенизация фуллеритов, кинетика адсорбции азота.

Введение

В твердом состоянии фуллерит C_{60} имеет кубическую ГЦК структуру, которая содержит довольно

большого диаметра октаэдрические (4,2 Å) и тетраэдрические (2,2 Å) пустоты. Это позволяет в широких пределах изменять свойства фуллерита, варьируя кон-

центрацию заполнения пустот различными примесями внедрения. Так, заполнение пустот атомами щелочных металлов позволяет получить на базе фуллерита высокотемпературные сверхпроводники с T_c около 40 К и выше [1]. Атомарные (инертные газы) и простые молекулярные (H_2 , D_2 , O_2 , CO , CH_4 и др.) примеси из-за эффекта внутрикристаллического «отрицательного давления» также значительно изменяют структурные и термодинамические свойства фуллерита. При достаточно высоких температурах и давлениях в системах фуллерит–газ простых молекул возможен синтез новых веществ [2–9]. Обусловлено это сменой диффузионного механизма физической сорбции на прямое химическое взаимодействие атомов примеси с атомами углерода молекул C_{60} . Исследование таких систем представляет не только научный, но и большой практический интерес.

Как следует из исследований [10], в атмосфере молекулярного водорода уже при относительно невысоком давлении $P = 30$ атм и температуре $T > 250$ °С образуется гидрид фуллерена $C_{60}H_x$. При реакции такого типа в области более высоких температур синтеза вполне реально достижима максимальная аккумуляционная способность фуллеритом водорода, равная 8,3 вес.% при $x = 60$ [8–10]. Результаты исследований в этом направлении, а также на их основе усовершенствование методик гидрогенизации и десорбции могут быть полезны и использованы при создании эффективных аккумуляторных батарей водородного топлива.

В последнее время значительный интерес исследователей привлечен к бинарным системам углерод–азот (нитриды углерода и углеродных фуллереноподобных соединений) в связи с перспективой создания новых веществ, в частности сверхпрочных, сверхтвердых материалов. Как следует из теоретических расчетов [11], твердые кристаллические фазы нитридов углерода (например, соединение C_3N_4), как и нитриды бора и кремния, должны обладать уникальными физическими свойствами — чрезвычайно высокими твердостью, прочностью, упругостью, малой сжимаемостью и другими характеристиками, сравнимыми или даже превосходящими, чем наблюдаемые в алмазах. Поэтому в последние годы увеличивается количество работ, посвященных разработке методик получения и изучения физико-химических свойств нитридов углерода, фуллеренов и фуллерено-подобных соединений [12–21].

В системе $C_{60}-N_2$ в зависимости от внешних условий, в которых она находится, возможно образование, как и в случае смесей $C_{60}-H_2$, твердых растворов внедрения или новых химических соединений. В первом случае молекулами азота при относительно малых давлениях и температуре заполняются октаэдрические пустоты кубической решетки матрицы фуллерита C_{60} [22–25]. Во втором случае в области высоких температур и давлений происходит прямое химическое взаимодействие атомов азота с молекулами C_{60} , в результате которого образу-

ются нитриды фуллерена $C_{60}N_x$ [26–28]. Формирование нитридов углерода возможно также при непосредственном замещении атомов углерода атомами азота в углеродной сетке графита (графена), в оболочке молекул C_{60} , нанотрубках и других углеродных материалах [13–18].

В настоящей работе проведено исследование влияния сорбции азота при различных температурах на структурные характеристики фуллерита C_{60} для установления параметров перехода от физсорбции к хемосорбции при относительно невысоких давлениях сорбируемого газа. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с данными работы [10], полученными для системы $C_{60}-H_2$ в аналогичных условиях сорбции.

Методика экспериментов

В экспериментах использовали порошок C_{60} чистоты не менее 99,95 % производства Sigma Aldrich. Мониторинг процесса насыщения фуллерита C_{60} азотом изучали с использованием порошковой рентгеновской дифрактометрии. Эксперименты проведены в $Cu K\alpha$ излучении ($\lambda = 1,54178$ Å) на дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-4. Рентгендифрактограммы образцов при комнатной температуре были получены с использованием стандартной приставки ГП-15. Исследования при низких температурах проведены с помощью специального рентгеновского гелиевого криостата.

С целью очистки от остаточных атмосферных газов образцы фуллерита до проведения сорбционных экспериментов предварительно двое суток выдерживали в динамическом вакууме 10^{-3} мм Нг при температуре 300 °С. Параметр решетки высокотемпературной ГЦК фазы C_{60} , рассчитанный на основе рентгеновских дифрактограмм, полученных после отжига, соответствовал значению, характерному для чистого фуллерита [29]. Это позволило сделать заключение о практически полной дегазации образцов. Затем непосредственно перед насыщением азотом образец вновь подвергали дополнительной дегазации при температуре 300 °С в динамическом вакууме в течение 4 ч. Затем сорбционную камеру заполняли азотом до давления 30 атм, и устанавливался температурный режим насыщения. Были проведены серии экспериментов по насыщению фуллерита C_{60} азотом при температурах в интервале 200–550 °С. В каждой из серий экспериментов образец через определенные промежутки времени охлаждался до комнатной температуры, извлекался из камеры насыщения, и производилась съемка рентгеновских дифрактограмм. После этого образец помещали опять в камеру насыщения, которую вновь заполняли газом N_2 до 30 атм и продолжалось насыщение C_{60} при заданной температуре. Нахождение образцов при указанных операциях вне камеры насыщения не превышало 0,5 ч. Как показали специально поставленные эксперименты при выдержках

насыщенных азотом образцов при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 1 ч влияние возможной десорбции на структурные характеристики C_{60} в пределах точности эксперимента не проявлялось. Изменение параметра решетки фуллерита при насыщении и десорбции азота измеряли с погрешностью не более 0,02%, а интенсивности и полуширины рентгеновских отражений — 1–3%.

Таким образом, в результате совокупности проведенных исследований были получены относительно надежные сведения о кинетике изменений параметра решетки, интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, полуширины рентгеновских линий в процессе насыщения C_{60} азотом. Для отдельных предельно насыщенных образцов изучены температурные зависимости параметра решетки фуллерита в области существования низко- и высокотемпературной фаз.

Исследовано влияние отжига в динамическом вакууме 10^{-3} мм рт. ст. в температурном интервале 250–500 °C образцов со структурным состоянием, полученным при сорбции азота при 500 °C (рис. 1). Отжиг при всех температурах проводили в течение 50 ч. Затем, как и при сорбции, образцы охлаждали до комнатной температуры и проводили рентгендифрактометрические измерения.

Результаты и обсуждение

Систему $C_{60}-N_2$ в области физсорбции исследовали в работах [22–25]. Были получены данные о влиянии примеси внедрения N_2 на структурные характеристики, фазовые переходы, тепловое расширение C_{60} , а также изучено ориентационное поведение молекул азота в октаэдрических пустотах матрицы. В последнее время в ряде работ приведены оригинальные методики

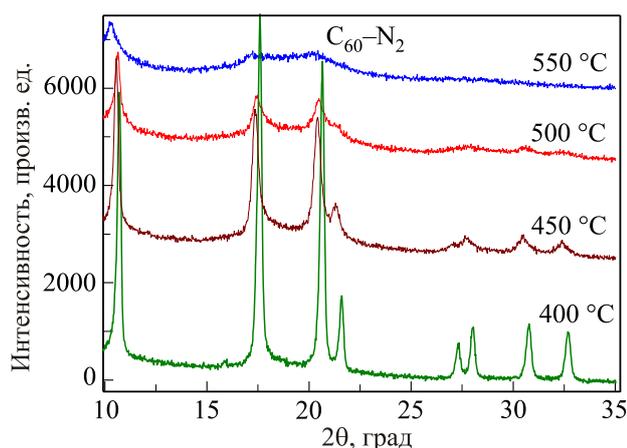


Рис. 1. Общий вид рентгеновских дифрактограмм фуллерита C_{60} , насыщенного азотом под давлением газа 30 атм, в области температур перехода от физсорбции к хемосорбции. Для каждой дифрактограммы приведены температуры сорбции.

нитрогенизации (nitrogenation) C_{60} [26–28] в среде газообразного аммиака и в плазме азота.

В настоящей работе насыщение фуллерита азотом при заданных условиях фиксировалось построением зависимости параметра решетки от времени сорбции по ее выходу на постоянное значение $a(t) = \text{const}$. Установлено, что насыщение фуллерита молекулами азота довольно слабо влияет на его дифракционную картину вплоть до 400 °C. Это обстоятельство свидетельствует, скорее всего, о малой растворимости азота при заданных условиях сорбции.

В указанной низкотемпературной области изменение параметра решетки невелико и составляет всего 0,2 %. Это значение, однако, почти на порядок больше возможной погрешности измерений. Значительное изменение дифракционной картины и параметра решетки матрицы C_{60} происходит только при температурах сорбции выше 400 °C (рис. 1). Так, уже при 450 °C наблюдается сильное уменьшение интенсивности отражений и возрастает их размытие. При температуре сорбции $T = 500$ °C эта тенденция усиливается, и в области малых углов отражения $2\theta < 25^\circ$ формируется довольно широкое диффузное гало. Последнее, по видимому, связано с частичной аморфизацией, высоким уровнем микронапряжений, способствующих диспергированию до нанокристалличности микроструктуры исследуемых образцов. Параметр решетки увеличивается более чем на 1%. Отметим, что аналогичное поведение матрицы, но при заметно более низких температурах сорбции ($T > 250$ °C), наблюдалось нами ранее в системе $C_{60}-H_2$ в области перехода от физсорбции к хемосорбции водорода [10].

Наиболее характерные кинетические зависимости $a(t)$ параметра решетки C_{60} от времени сорбции молекул N_2 при температурах 280 и 400 °C приведены на рис. 2. Видно заметное влияние температуры сорбции на характерные времена и величины предельного на-

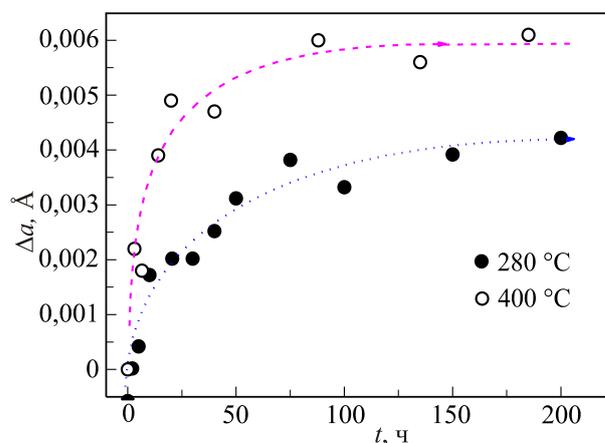


Рис. 2. Изменение параметра решетки фуллерита C_{60} от времени (t) заполнения молекулами азота октаэдрических пустот при давлении газа 30 атм и температурах 280 и 400 °C.

сыщения октаэдрических пустот решетки C_{60} азотом. Так, насыщение азотом при $280\text{ }^\circ\text{C}$ достигает предельного значения только вблизи 200 ч, и зависимость $a(t)$ при этом становится константой. В то же время, при $400\text{ }^\circ\text{C}$ такая ситуация происходит уже при почти вдвое более низких временах — менее 100 часов.

Построение кинетических зависимостей $a(t)$ позволило определить предельные величины параметра решетки Δa при различных температурах сорбции. Эти результаты приведены на рис. 3. Полученная зависимость содержит два участка. Первый участок соответствует сорбции азота при относительно низких температурах $20\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$. На этом участке наблюдается слабое линейное увеличение параметра решетки с температурой. Второй участок при $T > 400\text{ }^\circ\text{C}$ характеризуется интенсивным, нелинейным нарастанием параметра решетки с повышением температуры сорбции. Надо полагать, что граница между этими участками, как и в системе $C_{60}\text{--}N_2$, соответствует смене механизма сорбции. Физическая сорбция на низкотемпературном участке, в результате которой образуется твердый раствор внедрения, сменяется хемосорбцией и появлением нового вещества — нитрида фуллерена $C_{60}N_x$.

Полученные данные об изменении параметра решетки матрицы фуллерита в результате сорбции молекул N_2 при $P = 30\text{ атм}$ и различных температурах (рис. 3) позволили, используя установленную ранее в работе [25] линейную зависимость $a(x)$, оценить степень заполнения азотом октаэдрических пустот в C_{60} . Отметим, что полученные в настоящей работе при физической сорбции молекул азота параметры решетки растворов $C_{60}\text{--}N_2$ удовлетворительно согласуются с данными работы [25] (см. рис. 4). Согласно полученной линейной зависимости $a(x)$, в результате сорбции заполнения молекулами азота октаэдрических пустот

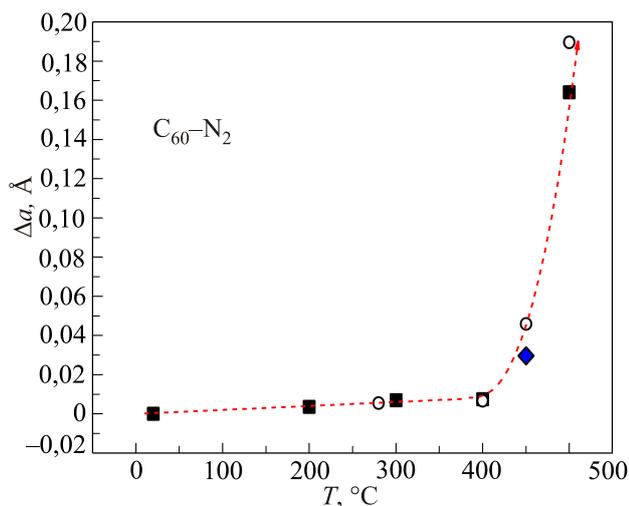


Рис. 3. Влияние температуры сорбции азота на параметр решетки фуллерита C_{60} . Результаты двух экспериментов настоящей работы (■, ○), данные исследований [25] (◆).

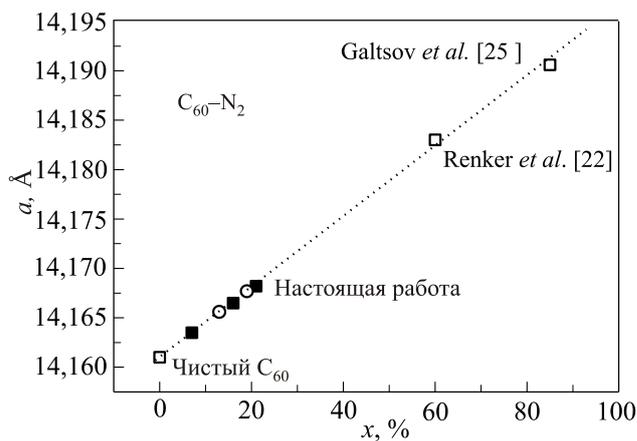


Рис. 4. Влияние концентрации примеси внедрения молекул азота на параметр решетки фуллерита C_{60} при различных температурах и давлениях сорбции при $T = 200, 300, 400\text{ }^\circ\text{C}$ (■) при $280, 400\text{ }^\circ\text{C}$ (○) и давлении азота $P = 30\text{ атм}$; при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ атм}$, а также при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 484\text{ атм}$ [22]; $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 1937\text{ атм}$ [25] (□).

составляет при $200\text{ }^\circ\text{C}$ $x = 7\%$, при $280\text{ }^\circ\text{C}$ $x = 13\%$, при $300\text{ }^\circ\text{C}$ $x = 16\%$, при $400\text{ }^\circ\text{C}$ эта величина достигает 21% . Как следует из работ [22,25], более высокие давления сорбируемого газа позволяют получить растворы почти со 100% заполнением решеточных пустот.

Необходимо отметить, что в области физической сорбции реально происходит практически полная вакуумная дегазация полученных растворов, и тем быстрее, чем выше температура образцов. Так, в случае дегазации в динамическом вакууме $10^{-3}\text{ мм рт. ст.}$, например, при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч параметр решетки восстанавливается до значения, характерного для чистого фуллерита.

Совсем иная картина наблюдается при исследовании влияния вакуумного отжига на дифракционные данные в области прохождения хемосорбции. Нами были проведены исследования отжига образцов, насыщенных азотом при $500\text{ }^\circ\text{C}$. Характерная для них рентгеновская дифрактограмма приведена на рис. 1. Полученные при различных температурах отжига рентгенограммы представлены на рис. 5. Видно, что при температурах отжига 250 и $300\text{ }^\circ\text{C}$ дифракционная картина, полученная в результате сорбции азота при $500\text{ }^\circ\text{C}$, остается неизменной, что может означать отсутствие десорбции. Нагрев образцов до $400\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается уменьшением интенсивности структурных отражений фуллерита, наблюдавшихся на фоне диффузного гало.

В отдельных экспериментах нами замечено появление двух новых четких линий на углах $2\theta = 36,362^\circ$ и $42,247^\circ$. Как показали оценки, эти линии по угловому положению и по соотношению интенсивностей могут соответствовать отражениям (111) и (200) кубической

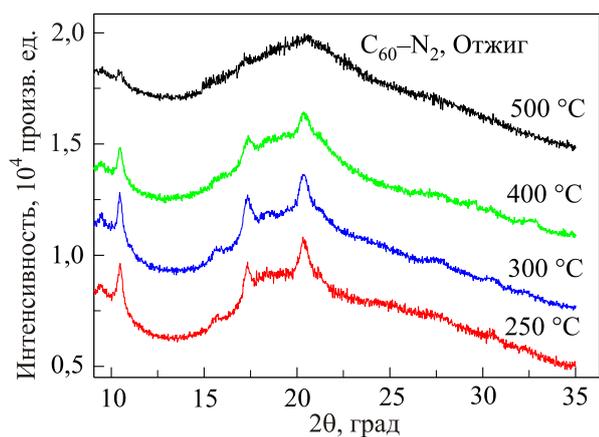


Рис. 5. Влияние температуры дегазации в динамическом вакууме 10^{-3} мм рт. ст. при различных температурах 250, 300, 400, 500 °C десорбции азота на рентгеновскую дифракционную картину образца $C_{60}-N_2$, полученную в результате насыщения при 500 °C (см. рис. 1).

ГЦК решетки с параметром $a = 4,278 \text{ \AA}$. Новая фаза со столь малым параметром решетки вряд ли имеет отношение к фуллеритовой матрице и даже к окисям углерода (CO , CO_2 и др.). Возможно, это одна из кубических фаз нитрида углерода [11,17].

При дальнейшем повышении температуры отжига до 500 °C происходит почти полная деструктуризация фуллеритовой кристаллической фазы и одновременно исчезает новая кубическая фаза. Дифрактограмма содержит только широкое диффузное гало (рис. 5). Это может означать, что повторный нагрев до температур выше 450 °C и выдержка способствуют дополнительной нитрогенизации молекул C_{60} .

Интересно также отметить, что все этапы отжига сопровождались «цветовыми» изменениями стеклянной кюветы с образцом C_{60} , насыщенным азотом. Так, если на старте при 250 °C в прозрачной кювете образец имел обычный черный цвет, то после отжига в вакууме при 300 °C появлялся розоватый цвет, при 400 °C — розово-сиреневатый, а после отжига при 500 °C наблюдался светло-желтый цвет.

Нами было проведено исследование изменений структурных характеристик полученных растворов и веществ фуллерена с азотом в широком интервале температур 80–300 K. На рис. 6 приведены температурные зависимости параметров решетки твердого раствора $C_{60}-80\% N_2$ [25] и нитрида фуллерена $C_{60}N_x$. Здесь же для сравнения представлены данные для чистого фуллерита [29] и для растворов и соединений фуллерита с водородом H_2 предыдущей работы [10]. Для растворов влияние примеси азота на физические свойства фуллерита проявляется в увеличении параметра (объема) решетки C_{60} , уменьшении температуры ориентационного перехода, росте коэффициентов теплового расширения вблизи T_c . В системе $C_{60}-N_2$ наблюдается заметно

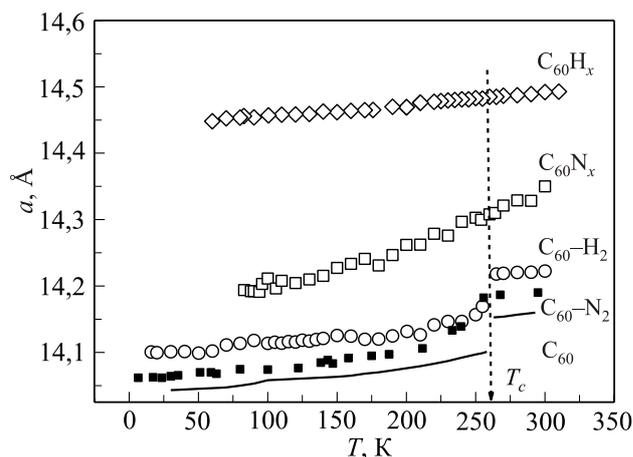


Рис. 6. Температурные зависимости параметров решетки хемосоединений ($C_{60}H_x$, $C_{60}N_x$) и растворов внедрения азота и водорода ($C_{60}-N_2$, $C_{60}-H_2$) в фуллерите C_{60} . Сплошной линией представлены данные для чистого фуллерита [29], данные работы [10] (\diamond) и (\circ), [25] (\blacksquare), результаты настоящей работы (\square).

большее снижение температуры перехода по сравнению с растворами $C_{60}-H_2$. Это может быть обусловлено, скорее всего, конкуренцией двух факторов — геометрического и сил взаимодействия. Большой диаметр молекул азота способствует понижению, а значительный в случае N_2 по сравнению с H_2 квадрупольный момент — повышению T_c . В итоге выигрывает первый фактор и происходит наблюдаемое для растворов $C_{60}-N_2$ значительное снижение температуры перехода.

В случае хемосорбции образуется новое вещество из молекул $C_{60}N_x$, средний диаметр которых значительно больше молекул фуллерена и в предельном случае при $x = 60$ может достигать величины $D = [d C_{60} + 2(C-N)]$, где первое слагаемое — диаметр молекулы фуллерена, а второе слагаемое — удвоенная длина связи атома углерода с азотом [31]. При использованном в работе режиме сорбции азота $P = 30$ атм и $T = 500$ °C сохраняется кубическая ГЦК структура фуллерита и параметр решетки полученного соединения $C_{60}N_x$ достигает значения 14,348 Å, которое на 1,3% больше, чем в чистом C_{60} . Параметр решетки соединения $C_{60}H_x$ при комнатной температуре равен 14,494 Å, что выше наблюдаемого a для $C_{60}N_x$ и чистого фуллерита на 1,02% и 2,35% соответственно. Если ориентироваться на приведенную в работе [10] линейную зависимость параметра решетки от степени гидрогенизации молекул фуллерена, то для исследованного нами случая нитрогенизации получим $x \sim 10$. Следовательно, степень нитрогенизации C_{60} , достигнутая в настоящей работе, практически в 4 раза меньше соответствующего показателя гидрогенизации в [10]. Это обстоятельство необходимо учитывать в сравнительном анализе свойств приводимых здесь двух веществ.

В исследованном интервале температур 80–300 К происходит монотонное, почти линейное изменение параметра решетки, свидетельствующее об отсутствии в твердом $C_{60}N_x$, как и в $C_{60}H_x$, ориентационного фазового перехода. Температурное поведение параметров (объемов) решетки гидрида и нитрида фуллерена отличаются, однако, крутизной зависимости $a(T)$. Изменение параметра решетки нитрида фуллерена в указанном выше температурном интервале составляет 1,1%. Это несколько больше, чем в чистом фуллерите (0,8%), его растворах с азотом (0,81%) и водородом (0,85%), а также значительно превышает тепловую деформацию гидрида фуллерена (0,3%). Заметно большее тепловое расширение $C_{60}N_x$ относительно $C_{60}H_x$ может быть обусловлено различием вкладов в термодинамические свойства вращательных подсистем сравниваемых веществ. В твердом нитриде фуллерена нецентральное межмолекулярное взаимодействие более сильное, что определяет более высокую заторможенность вращательного движения молекул и его большего вклада в тепловое расширение по сравнению с $C_{60}H_x$. В предельном случае свободного вращения молекул тепловое расширение вещества определяется в основном ангармонизмами тепловых возбуждений только трансляционной подсистемы.

Для твердого нитрида фуллерена характерно почти полное отсутствие влияния температуры в исследованном нами интервале на полуширину и интенсивности рентгеновских дифракционных отражений. Мы считаем, что этот эффект является проявлением более высокой жесткости структуры $C_{60}N_x$ относительно чистого C_{60} и растворов $C_{60}-N_2$. Кроме того, в связи с изменением внутри- и межмолекулярных параметров при образовании нитрида фуллерена становится возможным наблюдение дифракционных отражений типа ($h00$). В чистом фуллерите их интенсивность близка к нулю [32].

Заключение

1. Методом рентгеновской дифрактометрии исследованы процессы насыщения фуллерита C_{60} азотом при давлении газа $P = 30$ атм и последующей десорбции в динамическом вакууме 10^{-3} мм рт. ст. в широком интервале температур. Определены характерные времена и предельные величины заполнения молекулами азота октаэдрических пустот ГЦК решетки матрицы.

2. Определены температурные и концентрационные области физической сорбции и хемосорбции в системе фуллерит C_{60} –азот при давлении газа в камере насыщения 30 атм. В области физсорбции вплоть до 400–420°C наблюдается слабое, линейное увеличение параметра решетки матрицы с повышением температуры. При этом максимальное заполнение молекулами азота октаэдрических пустот достигает 21% в указанном выше высокотемпературном преде-

ле физической сорбции. Полученные данные находятся в удовлетворительном согласии с результатами работы [25], свидетельствующими о линейной зависимости параметра решетки матрицы C_{60} от концентрации примеси молекул азота в межмолекулярных пустотах.

Установлено резкое изменение структурных характеристик системы $C_{60}-N_2$ при температурах сорбции выше 400–420 °С. При этом наблюдается существенное падение интенсивности и уширение дифракционных отражений, происходит заметный сдвиг всей дифракционной картины в область малых углов рассеяния. Последнее соответствует значительному увеличению объема решетки.

3. В соответствии с полученными и литературными данными можно с большой уверенностью считать, что наблюдаемые на втором участке температур сорбции $T > 400-420$ °С явления обусловлены процессами химической сорбции, при которых происходит диссоциация молекул N_2 , нитрогенизация молекул C_{60} и образование нового вещества на базе молекул нитрида фуллерена $C_{60}N_x$. Аналогичная химическая реакция происходит, как было показано нами ранее [10], и в системе $C_{60}-H_2$, но при более низких температурах гидрогенизации ($T > 250$ °С). Нитрогенизация и гидрогенизация сопровождаются ростом анизотропии распределения электронной плотности значительной части молекул C_{60} , увеличением их среднего диаметра, повышением уровня локальных напряжений, что в итоге приводит к диспергированию образцов и, возможно, к частичному разрушению дальнего позиционного порядка в нитриде и гидриде фуллерита.

4. Наблюдаемые значения объема кристаллов в области хемосорбции определяются не столько величиной «отрицательного» давления в растворах $C_{60}-N_2$, как это происходит на участке физсорбции, а значительно возросшими средними диаметрами нитрогенизированных (гидрогенизированных) молекул фуллерена и увеличением нецентрального межмолекулярного взаимодействия в нитриде фуллерита $C_{60}N_x$.

Авторы выражают благодарность М.А. Стржемечному и А.В. Долбину за участие в обсуждении полученных в работе результатов и полезные советы.

1. B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 590 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 440 (2003)].
2. А.В. Елецкий, *УФН* **174**, 1191 (2004).
3. Ю.С. Нечаев, *УФН* **176**, 581 (2006).
4. Р.А. Андриевский, *УФН* **177**, 721 (2007).
5. *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, A. Zuttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach (eds.), Wiley-VCH, Weinheim (2008).
6. D.V. Schur, B.P. Tarasov, Yu.M. Shulga, S.Yu. Zaginaienko, Z.A. Matusina, and A.P. Pomytkin, *Carbon* **41**, 1331 (2003).

7. V.P. Tarasov, V.B. Muravlev, V.N. Fokin, and Yu.M. Shulga, *Appl. Phys. A* **78**, 1001 (2004).
8. A.V. Talyzin, Yu.M. Shulga, and A. Jacob, *Appl. Phys. A* **78**, 1005 (2004).
9. S.M. Luzan, Yu.O. Tsybin, and A.V. Talyzin, *Nanomaterials: Application and Properties* **2**, 109 (2011).
10. К.А. Яготинцев, И.В. Легченкова, Ю.Е. Стеценко, П.В. Зиновьев, В.Н. Зорянский, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **38**, 1202 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 952 (2012)].
11. F.Y. Liu and M.L. Cohen, *Science* **245**, 841 (1989); F.Y. Liu and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **41**, 10727 (1990).
12. Б.Л. Корсунский, В.И. Пепекин, *Усп. хим.* **66**, 1003 (1997).
13. В.П. Дымонт, Е.М. Некрашевич, И.М. Старченко, *Письма ЖЭТФ* **68**, 466 (1998).
14. В.В. Милявский, А.З. Жук, Т.И. Бородина, А.С. Жарков, В.Е. Фортов, *Научные труды Института теплофизики экстремальных состояний ОИВТРАН*, вып. 3 (2000).
15. L. Hurtman, J. Neidhart, N. Hellgren, H. Sjoström, and J-E. Sundgren, *Fulleren-like Carbon Nitride: A Resilient Coating Material*, *MRS Bulletin* **28**, March (2003), p. 194.
16. E. Kroke and M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **248**, 493 (2004).
17. Д.Б. Батов, Е.В. Поляков, *Сверхтвердые материалы*, № 3, 18 (2004).
18. О.В. Кравченко, К.П. Бурдина, С.А. Трашин, Ю.Я. Кузяков, В.Н. Леднев, *Вестник МГУ, сер. 2: Химия* **47**, 266 (2005).
19. С. Буго, *Наука и жизнь*, № 1, 156 (1998).
20. Yu.V. Vasil'ev, S.G. Kotsiris, I.O. Bashkin, V.E. Antonov, A.P. Moravsky, and T. Drewello, *J. Phys. Chem. B* **109**, 11875 (2005).
21. Ю.М. Шульга, Б.П. Тарасов, В.Н. Фокин, Н.Ю. Шульга, В.Н. Василец, *ФТТ* **41**, 1520 (1999).
22. B. Renker, G. Roth, H. Schober, P. Nagel, R. Lortz, C. Meingast, and D. Ernst, *Phys. Rev. B* **64**, 205417 (2001).
23. B. Renker, H. Schober, M.E. Fernandez-Diaz, and R. Heid, *Phys. Rev. B* **61**, 13960 (2000).
24. V.G. Manzhelii, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, G.E. Gadd, S. Morrica, D. Cassidy, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 913 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 695 (2006)].
25. N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, G.N. Dolgova, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Morrica, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1169 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 881 (2007)].
26. В.Н. Фокин, Ю.М. Шульга, Э.Э. Фокина, И.И. Коробов, А.Г. Бурлакова, Б.П. Тарасов, *Альтернативная энергетика и экология*, вып. 6, 20 (2004).
27. В.Н. Фокин, Ю.М. Шульга, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов, *Известия АН, Сер. Хим.*, № 2, 217 (2006).
28. А.А. Чаховский, И.И. Тимофеева, А.Б. Рагуля, А.И. Быков, Н.С. Аникина, В.А. Боголепов, *Proc. XI Intern. Conf. «Hydrogen Materials Science and Chem. of Carbon Nanomaterials»*, ICHM-2009, Yalta-Crimea-Ukraine (2009), p. 586.
29. L.S. Fomenko, V.D. Natsik, S.V. Lubenets, V.G. Lirtsman, N.A. Aksenova, A.P. Isakina, A.I. Prokhvatilov, M.A. Strzhemechny, and R.S. Ruoff, *Fiz. Nizk. Temp.* **21**, 465 (1995) [*Low Temp. Phys.* **21**, 382 (1995)].
30. Н.А. Аксенова, Н.Н. Гальцов, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **38**, 278 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 221 (2012)].
31. А.И. Китайгородский, *Органическая кристаллохимия*, Изд.-во АН СССР, Москва (1955).
32. S. Amelinkx, C. van Henrich, D. Van Duck, and G. Van Tendeloo, *Phys. Status Solidi A* **131**, 589 (1992).

The influence of nitrogen sorption on fullerite C₆₀ properties in a wide temperature range

I.V. Legchenkova, K.A. Yagotintsev, N.N. Galtsov, V.V. Meleshko, Yu.E. Stetsenko, and A.I. Prokhvatilov

The influence of nitrogen sorption on structural and thermodynamic properties of fullerite C₆₀ was studied using the powder x-ray diffraction methods under the gas pressure of 30 atm in the saturation temperature range 200–550 °C. The kinetics of nitrogen sorption was studied at different temperatures by monitoring the time dependence of fullerite lattice parameter. It is found that the sorption mechanism is changed with increasing temperature. The diffusion mechanism of lattice void filling with nitrogen molecules at temperatures below 450 °C goes way to a chemical interaction between nitrogen with fullerene molecules at higher temperatures, resulting in the formation of a new molecular material, namely, nitride fullerene C₆₀H_x. It is established that the transition from physical to chemical absorption of nitrogen by fullerite (adsorption crossover) occurs in the temperature range 450 °C > T > 400 °C. It is shown that nitrogenation of C₆₀ dramatically increases the volume of the C₆₀ cubic cell, decreases intensities of x-ray lines and increases their half-width. The maximum deformation levels of the fcc lattice, and the characteristic times of diffusion voids filling as well as the time of nitrogenation are determined. It is established that at nitrogenation decreases thermal expansion of solid C₆₀, suppresses both orientation phase transition and glass state formation.

PACS: 61.05.cp X-ray diffraction;
71.20.Tx Fullerenes and related materials;
intercalation compounds.

Keywords: fullerite C₆₀, x-ray diffractometry, intercalation and nitrogenization of fullerenes, kinetic adsorbed of nitrogen.