

3. ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ И АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.11.54

Краткое сообщение

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ ИЗ РЯДА C_{28} - C_{50} В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

Н.М. Барбин^{1,2}, Л.В. Якупова¹, Д.И. Терентьев¹

ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС России»

620062, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 22

² ФГБОУ ВО «Уральский государственный аграрный университет»

620000, Россия, Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, 42

lidy.a.tchur@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.350

Аннотация: С целью изучения термической стабильности фуллеренов C_n ($n = 28, 32, 44, 50$) в среде азота при переходе из конденсированной фазы в газовую и дальнейших реакциях в паровой фазе использован метод термодинамического моделирования. По результатам расчета составлены химические реакции в системе C_n-N_2 и выделены температурные интервалы для каждой реакции. В данной работе проведено сравнительное исследование интервалов термостабильности фуллеренов C_n в конденсированной и газовой фазах. Выделены в результате нагрева протекающие в системе углерод-азот физико-химические процессы, которые можно разделить на три группы: реакции, протекающие в конденсированной фазе, между конденсированной и газовой фазами и сублимации с термической диссоциацией. Наглядно продемонстрировано, что с увеличением числа атомов углерода в конденсированной фазе фуллерены проявляют свою термическую неустойчивость в отличие от твердого раствора фуллеренов. Данное исследование является одной из серии работ, посвященных свойствам наночастиц в атмосфере азота, которые можно использовать при разработке новых огнезащитных составов.

Ключевые слова: фуллерены, термостабильность, термодинамическое моделирование, физико-химический процесс, химические реакции.

1. Введение

Фуллерен – молекулярные соединения, относящиеся к классу аллотропных форм углерода. В настоящее время открыто много видов фуллеренов, которые принято обозначать следующим образом – $C_{28}, C_{32}, C_{44}, \dots, C_n$ и т.д., где индекс n – число атомов углерода. Спектр новых свойств, функциональных и эксплуатационных характеристик фуллерена позволяет внедрять данные наночастицы в различные области деятельности. Фуллерены обладают высокой термической стабильностью, с этим связано их использование в качестве добавок для огнезащиты в лакокрасочные материалы, способные образовывать покрытия, превращающиеся при пожаре в толстый слой негорючей пены с низкой теплопроводностью. Их называют интумесцентными, или вспучивающимися. Данные покрытия способны замедлить процесс нагревания строительных конструкций до критической для неё температуры. Высокая степень устойчивости к возгоранию обусловлена

нанокompозитной структурой покрытий, при контакте с огнем происходит набухание, расширение лакокрасочного материала, что препятствует проникновению тепла в основной нижний слой.

Исследования теплофизических свойств фуллеренов начались с момента создания полупромышленных установок их получения [1-3]. Вопрос о термической устойчивости наночастиц является одним из основных аспектов их изучения [4].

При термическом воздействии на систему происходит изменение структуры химического и физического состава веществ, что влечет за собой усложнение процесса вычисления содержательной части систем, но альтернативой является привлечение математического аппарата равновесной термодинамики, а именно метод термодинамического моделирования [5-6].

2. Параметры моделирования

Исследование проводилось с использованием программного комплекса TERRA, с помощью которого определяется состав и свойства произвольных систем [7]. Расчеты перечня элементов, входящих в элементарный состав системы углерод-азот, а также их характеристик, выполняются на основании базы данных справочной литературы в систематической форме [8].

В работе рассмотрено использование метода термодинамического моделирования для изучения процесса нагрева фуллеренов C_n ($n=28, 32, 44, 50$) в системе углерод-азот при соотношении 50:1 и давлении 10 МПа. В системе $C_n - N_2$ конденсированная фаза содержит: конденсированные фуллерены $C_{n(c)}$, где $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 28, 32, 44, 50$ (в зависимости от исследуемого фуллерена, с большим числом атомов – запрещены, например, в системе $C_{28} - N_2$ разрешенными являются конденсированные фуллерены $C_{n(c)}$, где $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 28$, запрещенными $C_{32(c)}, C_{44(c)}, C_{50(c)}$), пары C_k , где $k=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ и газ N_2 .

3. Результаты моделирования и их обсуждение

На рис. 1 показан баланс соединений углерода в системах $C_n - N_2$ ($n=28, 32, 44, 50$) соответственно. Сравнивая между собой расчетные данные, полученные с помощью программного комплекса TERRA и графики, представленные на рис. 1 можно заметить, что с увеличением числа атомов углерод в конденсированной фазе проявляет свою термическую нестабильность, чего не скажешь про твердый раствор. Процентное содержание углерода в виде твердого раствора в системе $C_{28} - N_2$ составляет 34% в интервале температур 273-2873 К, далее резко

снижается с появлением ряда элементов, таких как C_3, C_5, C_7, C_5N ; в системе $C_{32} - N_2$ – в пределах 40% в интервале 273-1373 К, далее происходит резкий скачок до 99% в промежутке 1373-2173 К, затем спад в связи с появлением паров C_3, C_5, C_7, C_5N ; в системе $C_{44} - N_2$ – в пределах 53%-55%; в системе $C_{50} - N_2$ – стабильно в районе 61%.

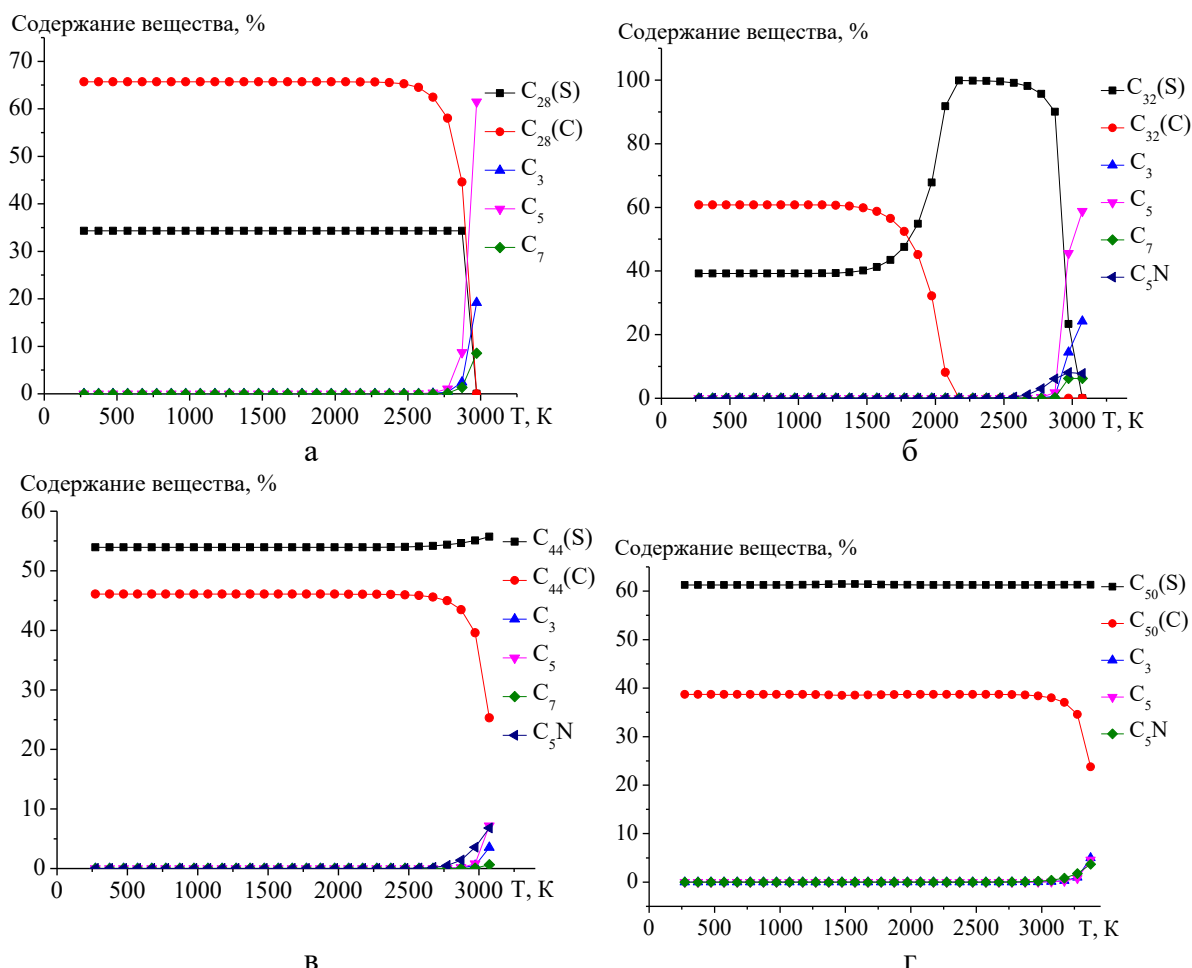


Рис. 1. Зависимость содержания соединений углерода от температуры в системах: а – $C_{28} - N_2$, б – $C_{32} - N_2$, в – $C_{44} - N_2$, г – $C_{50} - N_2$. Здесь и далее (C) обозначает конденсированную фазу фуллеренов, а индекс (S) – твердый раствор фуллеренов.

Описание реакций проводилось на основе анализа графиков, представленных на рис. 1, а также расчетных данных, полученных с помощью программной системы TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий, с выделением температурных интервалов протекания реакций.

В системах $C_n - N_2$ ($n = 28, 32, 44, 50$) протекающие реакции можно разбить на три процесса (I – реакции, протекающие в конденсированной фазе; II – реакции, происходящие между конденсированной и газовой

фазами; III – реакции сублимации с термической диссоциацией), которые представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Термические процессы, протекающие в системах $C_n - N_2$.

№ п/п	Процесс	Реакции в системе $C_{28}-N_2$ с выделением температурных интервалов (К)	Реакции в системе $C_{32}-N_2$ с выделением температурных интервалов (К)	Реакции в системе $C_{44}-N_2$ с выделением температурных интервалов (К)	Реакции в системе $C_{50}-N_2$ с выделением температурных интервалов (К)
1	I	–	$C_{32(c)} \rightarrow C_{32(s)}$ 973 – 2173	–	–
2	II	$5C_{28(c)} + 14N_2 \rightarrow 28C_5N$ 2073 – 2973	$5C_{32(s)} + 16N_2 \rightarrow 32C_5N$ 2173 – 2973	$5C_{44(c)} + 22N_2 \rightarrow 44C_5N$ 2373 – 3073	$C_{50(c)} + 5N_2 \rightarrow 10C_5N$ 2473 – 3373
3	III	$3C_{28(s)} \rightarrow 28C_3$ 2873 – 2973	$3C_{32(s)} \rightarrow 32C_3$ 2473 – 3073	$3C_{44(c)} \rightarrow 44C_3$ 2573 – 3073	$3C_{50(c)} \rightarrow 50C_3$ 2673 – 3373
4		$5C_{28(s)} \rightarrow 28C_5$ 2873 – 2973	$5C_{32(s)} \rightarrow 32C_5$ 2473 – 3073	$5C_{44(c)} \rightarrow 44C_5$ 2573 – 3073	$C_{50(c)} \rightarrow 10C_5$ 2773 – 3373
5		$C_{28(s)} \rightarrow 4C_7$ 2873 – 2973	$7C_{32(s)} \rightarrow 32C_7$ 2673 – 2973	$C_{44(c)} \rightarrow 22C_2$ 2573 – 3073	–
6		$3C_{28(c)} \rightarrow 28C_3$ 2373 – 2973	–	–	–
7		$5C_{28(c)} \rightarrow 28C_5$ 2373 – 2973	–	–	–
8	$C_{28(c)} \rightarrow 4C_7$ 2573 – 2973	–	–	–	

Состав твердого раствора наноуглерода показан на рис. 2, не все участники раствора присутствуют на графиках из-за малой концентрации, менее 10^{-10} мольной доли. Так концентрация участников раствора не представленных на рис. 2 составляет в системе $C_{28} - N_2$: $C_{1(s)} - 10^{-10}$, $C_{4(s)}$, $C_{6(s)}$, $C_{7(s)} - 10^{-11}$; в системе $C_{44} - N_2$: $C_{6(s)} - 10^{-10}$; в системе $C_{50} - N_2$: $C_{6(s)}$, $C_{7(s)} - 10^{-11}$, $C_{32(s)} - 10^{-13}$, а $C_{28(s)}$ вообще не участвует в процессе.

Данная работа продолжает серию работ по термическим свойствам и термодинамическим характеристикам наночастиц в системе углерод-азот [9-11], но в отличие от предыдущих исследований, в данной работе описаны результаты с учетом присутствия твердого раствора

наноуглерода, что ранее нами не рассматривалось.

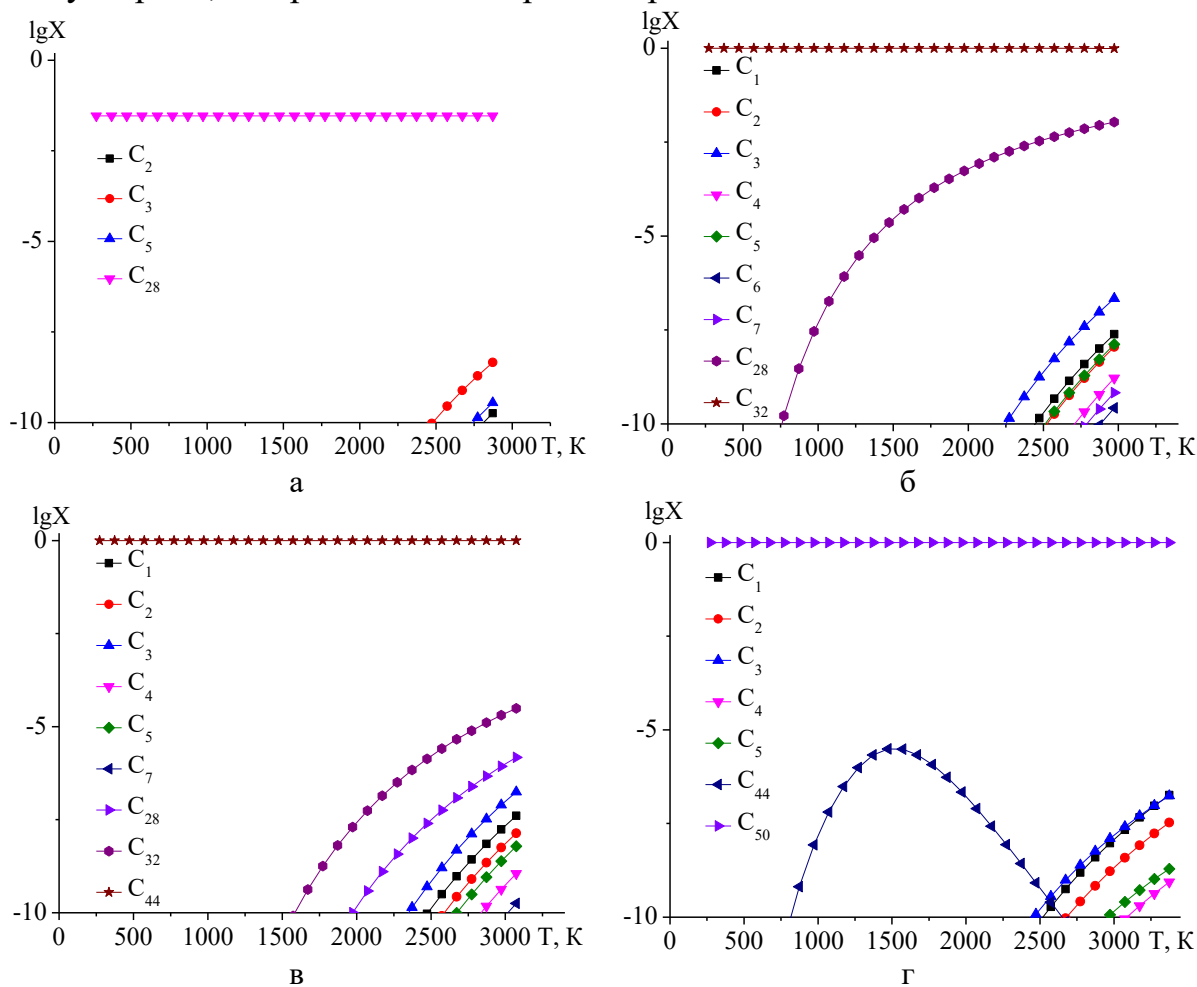


Рис. 2. Состав твердого раствора (X – молярная доля) наноуглерода в системах: а – C₂₈ – N₂, б – C₃₂ – N₂, в – C₄₄ – N₂, г – C₅₀ – N₂.

4. Заключение

По результатам исследования термических свойств фуллеренов C_n (n=28, 32, 44, 50) методом термодинамического моделирования в среде углерод-азот можно сделать следующие выводы:

- с увеличением числа атомов углерода в конденсированной фазе фуллерены проявляет свою термическую нестабильность, вступая в реакции с другими участниками процесса;

- твердый раствор фуллеренов с увеличением числа атомов углерода, в отличие от конденсированной фазы, наоборот проявляет себя термически стабильным и при исследовании C₄₄ и C₅₀ заметна неизменная его концентрация на протяжении всего процесса нагревания;

- в составе твердого раствора наноуглерода прослеживается закономерность, а именно концентрация C_n и молярная доля других элементов.

Полученные данные могут быть использованы при создании углеродных наполнителей с целью введения в составы и увеличения срока службы огнезащитных вспучивающихся покрытий.

Библиографический список:

1. Елецкий, А.В. Фуллерены / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // *Успехи физических наук*. 1993. – Т. 163. – Вып. 2. – С. 33-60. DOI: 10.3367/UFNr.0163.199302b.0033.
2. Елецкий, А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // *Успехи физических наук*. 1995. – Т. 165. – Вып. 9. – С. 977-1009. DOI: 10.3367/UFNr.0165.199509a.0977
3. Дикий, В.В. Термодинамические свойства фуллеренов C₆₀ и C₇₀ / В.В. Дикий, Г.Я. Кабо // *Успехи химии*. 2000. – Т. 69. – Вып. 2. – С. 107-117. DOI: 10.1070/RC2000v069n02ABEH000535.
4. Бородин, В.И. Термическая устойчивость фуллеренов / В.И. Бородин, В.А. Трухачева // *Письма в журнал технической физики*. – 2004. – Т. 30. – Вып. 14. – С. 53-55.
5. Моисеев, Г.К. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов / Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин, Н.М. Барбин, Г.Ф. Казанцев. – Челябинск: ЮУрГУ, 2002. – 165 с.
6. Белов, Г.В. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем / Г.В. Белов, Б.Г. Трусов. – М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с.
7. Трусов, Б.Г. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий / Б.Г. Трусов // *Инженерный вестник*. – 2012. – № 8. – 7 с.
8. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. – 3-е изд., перераб. и расширен. – Т. IV. – Кн. 1. – М.: Наука, 1982. – 623 с.
9. Barbin, N.M. Thermal Properties of Fullerene C₅₆ / N.M. Barbin, L.V. Yakupova, D.I. Terent'ev, V.T. Kuanyshev // *Materials Science Forum*. – 2021. – V. 1040. – P. 15-20. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1040.15.
10. Barbin, N.M. Comparative analysis of thermal characteristics of higher fullerenes when heated in a nitrogen atmosphere / N.M. Barbin, L.V. Yakupova, D.I. Terent'ev, V.T. Kuanyshev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2022. – V. 2388. – Art. № 012121. – 5 p. DOI:10.1088/1742-6596/2388/1/012121.
11. Барбин, Н.М. Распад фуллерена C₂₈ в атмосфере азота при нагреве / Н.М. Барбин, Л.В. Якупова, Д.И. Терентьев, В.Т. Куанышев // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 24-30. DOI: 10.26456/pascnn/2022.14.024.

References:

1. Eletsckii A.V., Smirnov B.M. Fullerenes, *Physics-Uspexhi*, 1993, vol. 36, issue 3, pp. 202-224. DOI: 10.1070/PU1993v036n03ABEH002129.
2. Eletsckii A.V., Smirnov B.M. Fullerenes and carbon structures, *Physics-Uspexhi*, 1995, vol. 38, issue 9, pp. 935-964. DOI: 10.1070/PU1995v038n09ABEH000103.
3. Diky V.V., Kabo G.Ya. Thermodynamic properties of C₆₀ and C₇₀ fullerenes, *Russian Chemical Reviews*, 2000, vol. 69, issue 2, pp. 95-104. DOI: 10.1070/RC2000v069n02ABEH000535.
4. Borodin V.I., Trukhacheva V.A. Thermal stability of fullerenes, *Technical Physics Letters*, 2004, vol. 30, issue 7, pp. 598-599. DOI: 10.1134/1.1783414.
5. Moiseev G.K., Vyatkin G.P., Barbin N.M., Kazantsev G.F. *Primenenie termodinamicheskogo modelirovaniya dlya izucheniya vzaimodejstvij s uchastiem ionnykh rasplavov* [Application of thermodynamic modeling to study interactions involving ionic melts], Chelyabinsk, South Ural State University Publ., 2002, 165 p. (In Russian).
6. Belov G.V., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie khimicheskii reagiruyushchikh sistem* [Thermodynamic modeling of chemically reacting systems], Moscow, MSTU named after N.E. Bauman Publ., 2013, 96 p. (In Russian).
7. Trusov B.G. Komp'yuternoe modelirovanie fazovykh i khimicheskikh ravnovesij [Computer modeling of phase and chemical equilibria], *Inzhenernyj vestnik [Engineering Bulletin]*, 2012, no. 8, 7 p. (In Russian).
8. Gurvich L.V., Weitz I.V., Medvedev V.A. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv. Spravochnoe izdanie: v 4 tomakh* [Thermodynamic properties of individual substances. Reference edition in 4 vol.], 3rd ed., vol. IV, part 1, Moscow, Nauka Publ., 1982, 623 p. (In Russian).
9. Barbin N.M., Yakupova L.V., Terent'ev D.I., Kuanyshev V.T. Thermal properties of fullerene C₅₆, *Materials Science Forum*, 2021, vol. 1040, pp. 15-20. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1040.15.

10. Barbin N.M., Yakupova L.V., Terent'ev D.I., Kuanyshev V.T. Comparative analysis of thermal characteristics of higher fullerenes when heated in a nitrogen atmosphere, *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, vol. 2388, art. no. 012121, 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/2388/1/012121.

11. Barbin N.M., Yakupova L.V., Terentiev D.I., Kuanyshev V.T. Raspad fullerena C₂₈ v atmosfere azota pri nagreve [Decomposition of fullerene C₂₈ in a nitrogen atmosphere during heating], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 24-30. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.024. (In Russian).

Short Communication

**THERMAL STABILITY OF FULLERENES FROM THE C₂₈-C₅₀ SERIES IN A NITROGEN
ATMOSPHERE**

N.M. Barbin^{1,2}, L.V. Yakupova¹, D.I. Terent'yev¹

¹*Ural Institute of State Fire Service, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural State Agrarian University, Yekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.350

Abstract: In order to study the thermal stability of fullerenes C_n (n = 28, 32, 44, 50) in a nitrogen medium during the transition from the condensed phase to the gas phase and further reactions in the vapor phase, the method of thermodynamic modeling was used. Based on the results of the calculation, chemical reactions in the C_n-N₂ system were compiled and temperature intervals were identified for each reaction. In this work, a comparative study of the thermal stability ranges of C_n fullerenes in the condensed and gas phases has been carried out. As a result of heating, the physicochemical processes occurring in the carbon-nitrogen system are distinguished, which can be divided into three groups: reactions occurring in the condensed phase, between the condensed and gas phases, and sublimation with thermal dissociation. It is clearly demonstrated that with an increase in the number of carbon atoms in the condensed phase, fullerenes exhibit their thermal instability, in contrast to the solid solution of fullerenes. This study is one of a series of works devoted to the properties of nanoparticles in nitrogen atmosphere, which can be used in the development of new flame retardant compositions.

Keywords: *fullerenes, thermal stability, thermodynamic modeling, physical and chemical process, chemical reactions.*

Барбин Николай Михайлович – д.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник отделения учебно-научного комплекса ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС России»; директор научно-исследовательского института физико-химических проблем и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Уральский государственный аграрный университет»

Якупова Лидия Вячеславовна – старший научный сотрудник, начальник научно-исследовательского отделения учебно-научного комплекса ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС России»

Терентьев Дмитрий Иванович – к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник отделения учебно-научного комплекса ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС России»

Nikolay M. Barbin – Dr. Sc., Docent, Leading Researcher, Department of the Educational-scientific Complex, Ural Institute of the State Fire Service; director of the Research Institute of Physical and Chemical Problems and Technosphere Safety, Ural State Agrarian University

Lydia V. Yakupova – Senior Researcher, Head of the Department of the Educational and Scientific Complex of the Ural Institute of the State Fire Service

Dmitriy I. Terent'ev – Ph. D., Docent, Leading Researcher, Department of the Educational and Scientific Complex, Ural Institute of the State Fire Service

Поступила в редакцию/received: 02.09.2023; после рецензирования/revised: 05.10.2023; принята/accepted: 07.10.2023.