

Деформационно-индуцированные изменения структуры фуллеритов $C_{60/70}$ при их механоактивации

© В.И. Ладьянов, Р.М. Никонова, Н.С. Ларионова, В.В. Аксенова, В.В. Мухгалин, А.Д. Рудь

Физико-технический институт УрО РАН,
Ижевск, Россия

E-mail: Nastasya2601@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2012 г.)

С применением методов рентгеновской дифракции, ИК-, УФ-спектроскопии, растровой электронной микроскопии исследованы структурные изменения, происходящие при механоактивации фуллеритов $C_{60/70}$. Определены режимы полного разрушения фуллерита (3.5 h при энергонапряженности мельницы 4.3 W/g и 28 h при 2.2 W/g). Разрушение кристаллической структуры фуллеритов сопровождается разрушением молекул фуллеренов. Остаточный растворитель, входящий в состав $C_{60/70}$, сохраняется на протяжении всего времени механоактивации. При этом наблюдается низкочастотный сдвиг полос поглощения толуола ($729 \rightarrow 725 \text{ cm}^{-1}$), вызванный деформацией молекулы растворителя в составе кристаллосольватов. Показано, что деформационная стабильность графита существенно ниже, чем в случае фуллерита.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума УрО РАН (проект № 12-T-2-1015).

1. Введение

С момента открытия фуллеренов они широко исследуются в биологии и медицине, трибологии, энергетике, металлургии и т.д. Большое внимание уделяется технологиям модифицирования металлов для улучшения их свойств и получения новых материалов [1–3]. Для этого часто используют механическое сплавление (механосинтез — МС) в шаровых мельницах [4–8]. Литературные данные о поведении фуллеритов при высокоэнергетическом размоле с использованием мельниц различного типа противоречивы [4,9–12]. В зависимости от выбора условий механоактивации (МА), в частности энергонапряженности используемой мельницы и среды механохимической обработки (воздух, вакуум, инертная среда), возможно образование метастабильных кристаллических/аморфных структур углерода: от „аморфного фуллеритоподобного“ [4,8–11], „графитоподобного“ [13] до „алмазоподобного“ углерода [13]. В работах [12,13] показано, что температурная эволюция аморфных фуллеритов, полученных при их МА, может приводить в зависимости от энергонапряженности и последующего отжига либо к упорядочению структуры с формированием кристаллической фазы фуллерита, либо к образованию алмазоподобной аморфной фазы ($> 600^\circ\text{C}$).

Известно, что структурные изменения фуллеритов при высоких деформационных нагрузках могут сопровождаться образованием димерных структур. Формирование димеров C_{120} зафиксировано при МА фуллеритов сухим способом [4,10], а также с использованием различных катализаторов [14–16]. При этом вследствие соединения между собой молекул C_{60} наблюдается увеличение плотности и уменьшение объема ГЦК-решетки. Имеются данные о получении труднореализуемых другими способами димеров C_{140} [17] и так называемых скрещенных C_{130} [18].

При МА фуллеритов изменяются их сорбционные свойства, что позволяет получать фуллеренсодержащие соединения разного химического состава. Так, МС фуллеритов в среде водорода используется при получении гидридов фуллеренов $C_{60}H_n$ [11], в окислительной среде — для получения смесей полиоксидных фуллеренов разного состава $C_{60}O_n$ [19,20] и др. Широкое распространение имеет МС более сложных модифицированных структур фуллеренов с заданными химическими свойствами [21–25].

В качестве исходного образца используют как монофуллерит C_{60} (см., например, [9–12,26]), так и более доступную смесь $C_{60/70}$ [4,9,18] без предварительного разделения фуллерита по фракциям в жидкостном хроматографе. Фуллерит $C_{60/70}$, получаемый кристаллизацией из раствора толуола, представляет собой молекулярные комплексы $C_{60}-C_{70}-C_6H_5CH_3$ (кристаллосольваты), в которых молекулы фуллеренов и растворителя связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Известно, что удаление толуола возможно при длительных отжигах в условиях динамического вакуума ($\sim 200^\circ\text{C}$) и/или сублимацией образца [27]. При этом поведение толуола после МА фуллеритов $C_{60/70}$ (возможность разрушения молекулярных комплексов $C_{60}-C_{70}-C_6H_5CH_3$ в процессе МА с последующим удалением остаточного толуола) в литературе не рассматривалось.

Сравнительные исследования деформационного поведения фуллерита и других форм углерода, например графита и углеродных нанотрубок, выполненные в одинаковых экспериментальных условиях, отсутствуют. Результаты исследований наноразмерного углерода, получаемого при МА графита, представлены, в частности, в работах [28–32], данные для углеродных нанотрубок приведены, например, в [33–35]. Для синтеза наноструктурного углерода в качестве прекурсора в работе [11]

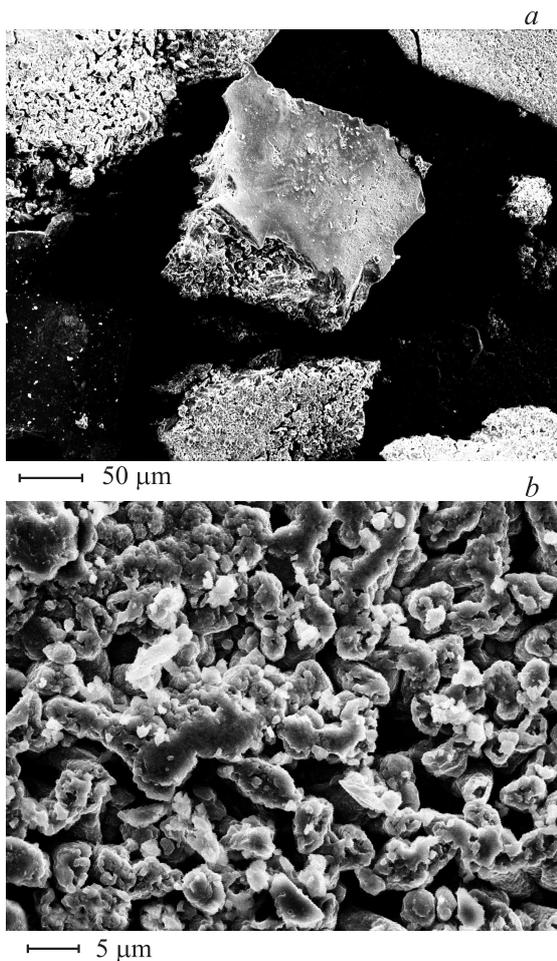


Рис. 1. Общий вид фуллеритов $C_{60/70}$.

предлагалось использовать фуллерит как менее стабильную углеродную фазу по сравнению с графитом.

В настоящей работе представлены результаты исследований структурных изменений в фуллеритах $C_{60/70}$, а также в графите при их механоактивации в шаровой планетарной мельнице АГО-2С.

2. Материалы и методика эксперимента

Исследования проводились на фуллеритах, полученных в ФТИ УрО РАН методом электродугового испарения графитовых стержней с последующей экстракцией фуллеренов из фуллеренсодержащей сажи кипящим толуолом в приборе Сокслет и дальнейшей кристаллизацией фуллерита из раствора в ротационном испарителе, и на графите в виде стружки, полученной механическим измельчением стержней марки ОСЧ 7-2. Состав исходной смеси $C_{60/70}$ (по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии и термогравиметрии)¹ приведен

¹ Анализ смеси фуллеритов $C_{60/70}$ выполнен Е.В. Скоканом на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

в таблице. МА проводилась в шаровой планетарной мельнице АГО-2С (материал барабанов — закаленная нержавеющая сталь 40Х13, шары диаметром 8 мм были из стали ШХ15). МА фуллеритов $C_{60/70}$ осуществлялась при энергонапряженностях 2.2 и 4.3 W/g в инертной среде ($P_{Ar} = 0.1$ МПа) с предварительным вакуумированием ($P = 10^{-3}$ МПа). Длительность МА составляла 0.4–28 h.

Состав исходной смеси $C_{60/70}$ (wt.%)

C_{60}	C_{70}	$C_{60}O, C_{60}O_2, C_{70}O$	$C_{76}, C_{78}, C_{82}, C_{84}$	Остаточный толуол
82.18	14.08	2.81	0.93	1.05

Рентгеноструктурные исследования образцов до и после МА выполнены на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE (CuK_{α} -излучение). Стабильность молекулярного состояния фуллеренов определялась по данным ИК- и УФ-спектроскопии, а также с помощью качественного химического анализа. В последнем случае исследуемые образцы растворяли в толуоле и по интенсивности окраски раствора судили о наличии или отсутствии фуллеренов в образце. ИК-исследования проводились на Фурье-спектрометре ФСМ 1202 с разрешением 1 cm^{-1} (14 сканов). Для получения спектров пропускания изготавливались образцы в виде таблеток порошков фуллеритов с KBr в соотношении 1 : 250 mg. Количественная оценка стабильности молекул смеси фуллеренов после МА проводилась с помощью абсорбционной спектрофотометрии (Lambda650, растворы фуллеренов в толуоле) с использованием молярных коэффициентов поглощения для 400, 410 и 472.8 nm, рассчитанных в работе [36]. Электронно-микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе Jeol JSM 6360LA.

3. Результаты и их обсуждение

Исходная смесь фуллеритов $C_{60/70}$ представляет собой плоские кристаллы размером 200–800 μm (рис. 1, *a*), имеющие развитую рыхлую поверхность (рис. 1, *b*). При начальных временах размолла в мельнице происходит однородное перемешивание и агломерация частиц размером до 200 μm (рис. 2, *a*). Дальнейшие деформационные воздействия приводят к измельчению этих агломератов до 2 μm (после 24 h МА, рис. 2, *d*).

На рис. 3 представлены дифрактограммы механоактивированных фуллеритов $C_{60/70}$ при двух значениях энергонапряженности мельницы (4.3 и 2.2 W/g). Увеличение времени МА образцов приводит к значительному снижению интенсивности дифракционных линий и их уширению, что свидетельствует о разупорядочении кристаллической структуры фуллеритов. При интенсивном

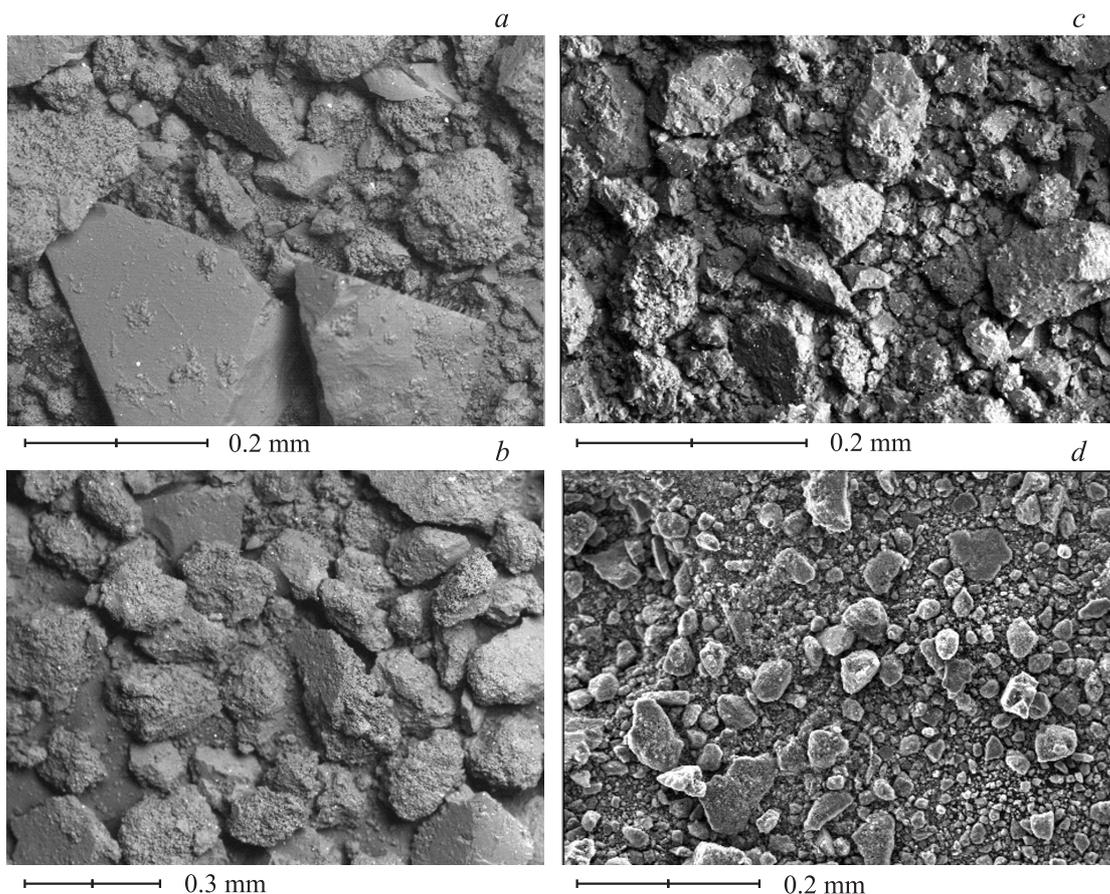


Рис. 2. Изменение дисперсности порошков $C_{60/70}$ после их МА в течение 2 (a), 8 (b), 16 (c) и 24 h (d).

шаровом размоле смесь $C_{60/70}$ остается стабильной в течение 2 и 8 h при энергонапряженностях мельницы 4.3 и 2.2 W/g соответственно. Дальнейшее измельчение образцов приводит к появлению на рентгенограммах аморфных гало, которые находятся в области основных пиков фуллеритов ($2\theta \sim 8$ и 18°). При увеличении времени МА до 3.5 и 28 h для 4.3 и 2.2 W/g соответственно максимум гало смещается в сторону основного пика графита (линия (002), $\sim 25^\circ$) и в данном случае отвечает саже, что свидетельствует о полном разрушении кристаллической структуры $C_{60/70}$. Описанные выше состояния, согласно [11], соответствуют „аморфной фуллеритоподобной“ и „аморфной графитоподобной“ фазам.

При временах размолы менее 3.5 h (4.3 W/g) порошки растворимы в толуоле с характерным его окрашиванием (вставка на рис. 4), при этом с увеличением времени МА уменьшается интенсивность окраски раствора. Это означает, что при измельчении в шаровой планетарной мельнице происходит разрушение не только кристаллической структуры фуллеритов, но и молекул фуллеренов. На ИК-спектрах образцов $C_{60/70}$ с увеличением времени МА наблюдается значительное уменьшение интенсивности основных полос поглощения C_{60} и C_{70} (рис. 4). После 24 h МА (2.2 W/g) в спектре сохраняются только самые сильные моды, соответствующие C_{60} , после 28 h

наблюдается их отсутствие, что указывает на полное разрушение фуллеренов. При этом заметного окисления фуллеритов, а также формирования димеров не наблюдается.

Количественная оценка содержания фуллеренов в образцах после их МА, выполненная методом УФ-спектрального анализа, показала (рис. 5), что молекулы фуллеренов остаются полностью стабильными в течение времени активации до 1 h при 4.3 W/g и 2–4 h при меньшем значении энергонапряженности мельницы (2.2 W/g). Для полного разрушения молекулярной структуры необходимо время МА 3.5 и 28 h соответственно. Как указано выше, после этих времен размолы аморфная фуллеритоподобная фаза переходит в аморфную графитоподобную.

Известно [27,37], что фуллериты, закристаллизованные из раствора толуола, абсорбируют остаточный растворитель. Структурное состояние образцов смесей, полученных перекристаллизацией в испарителе, характеризуется наличием двух фаз: ГЦК- C_{60} и кристаллосольвата $C_{60}-C_{70}-C_6H_5CH_3$, в котором молекулы фуллеренов и растворителя связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. После МА фуллеритов $C_{60/70}$, согласно данным ИК-спектроскопии, растворитель сохраняется в составе образца на протяжении всего времени МА, на что указывает наличие полосы поглощения

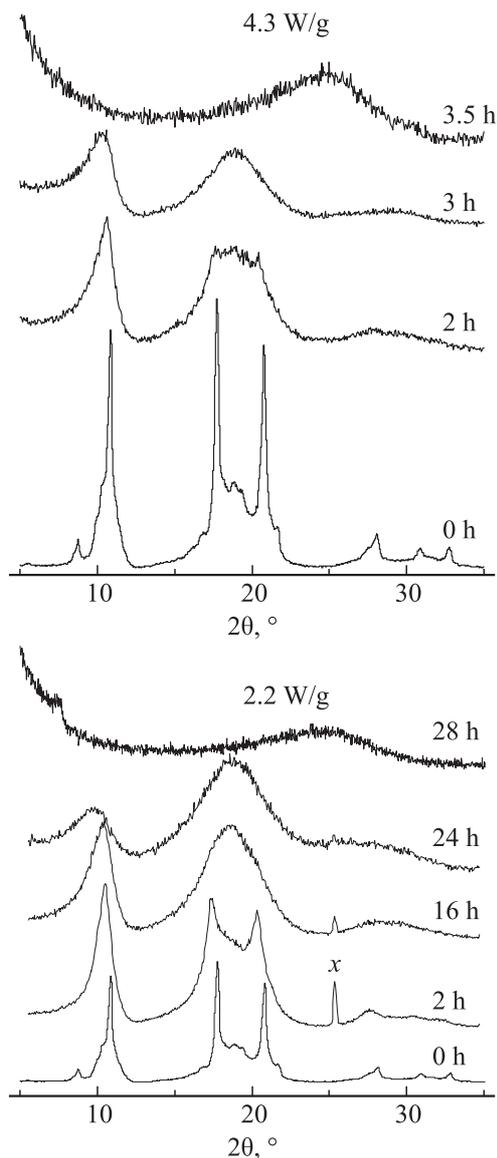


Рис. 3. Влияние энергонапряженности на разрушение фуллеритов C_{60/70} (x — материал кюветы.)

~ 725 cm⁻¹ (рис. 4). Во время МА планарная молекула толуола в составе кристалла деформируется [38], что на ИК-спектре проявляется в сдвиге полос поглощения (ПП) толуола. На рис. 6 представлены фрагменты спектров МА смеси C_{60/70}, нормированные на интенсивность пропускания фона. Для сравнения приведен ИК-спектр таблетки КВг, компактированной с толуолом без фуллерита C_{60/70}. Положение ПП, соответствует деформационному симметричному колебанию C—H ароматического кольца ($\delta_s(\text{C—H})$) — 729 cm⁻¹. При наличии молекулярного комплекса C₆₀—C₇₀—C₆H₅CH₃ наблюдается низкочастотный сдвиг 729 → 725 cm⁻¹ (исходный образец, кривая 1), вызванный деформацией молекулы. В процессе МА положение ПП изменяется (кривая 2) вследствие изменений в структуре кристаллосольвата. При длительности размола 24 h сдвиг ПП уменьшается

до 726 cm⁻¹ (кривая 3), что позволяет предположить ослабление ван-дер-ваальсовых взаимодействий между молекулами комплекса C₆₀—C₇₀—C₆H₅CH₃ и его разрушение. После 28 h размола образец не содержит остаточного толуола.

Сравнительные исследования фуллеритов C_{60/70} и графита показали существенные различия в их деформационном поведении. При вскрытии барабанов после 4 h МА происходило возгорание порошков графита, тогда как порошки фуллерита не горели. Чтобы исключить возгорание образцов, порошки графита при вскрытии барабанов пассивировали гептаном. Возгорание указывает на значительно большую площадь удельной поверхности порошков графита, а также на наличие открытых оборванных связей, которые способствуют реакции окисления при доступе кислорода воздуха. Из рис. 7 видно, что аморфизация графита происходит значительно раньше,

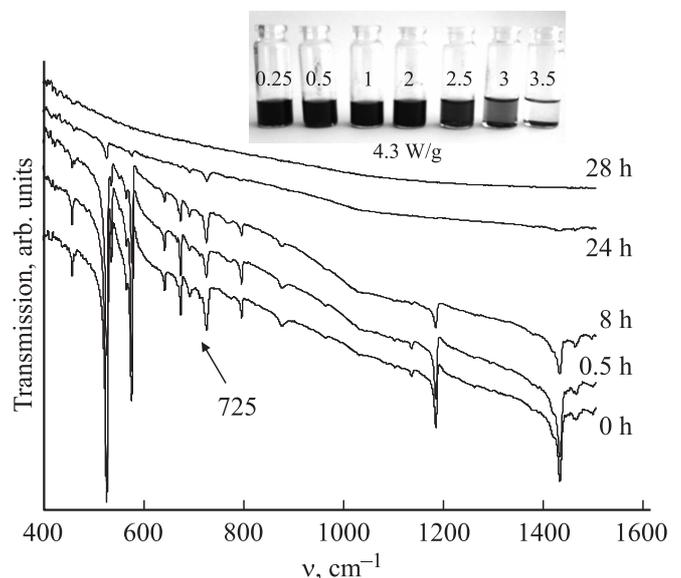


Рис. 4. ИК-спектры фуллеритов C_{60/70} после различных времен МА при энергонапряженности 2.2 W/g. На вставке — качественный химический анализ раствора фуллеритов C_{60/70} в толуоле (4.3 W/g), числа — время МА (в h).

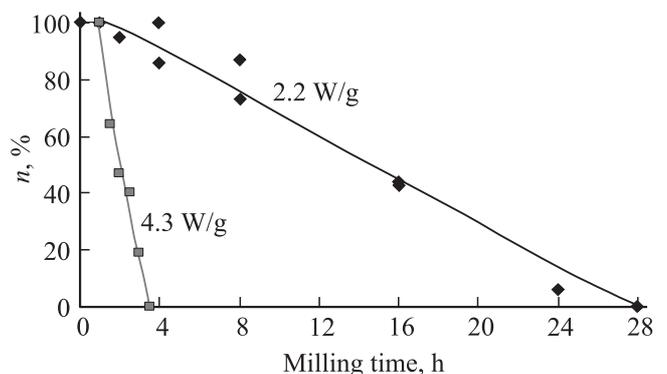


Рис. 5. Изменение массовой доли *n* фуллеренов со временем при различных режимах МА.

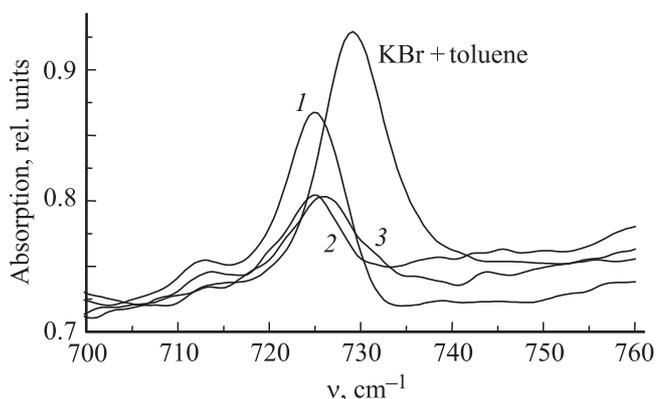


Рис. 6. Фрагменты ИК-спектров механоактивированных порошков смеси $C_{60/70}$. 1 — исходный, 2 — после 16 h MA, 3 — после 24 h MA.

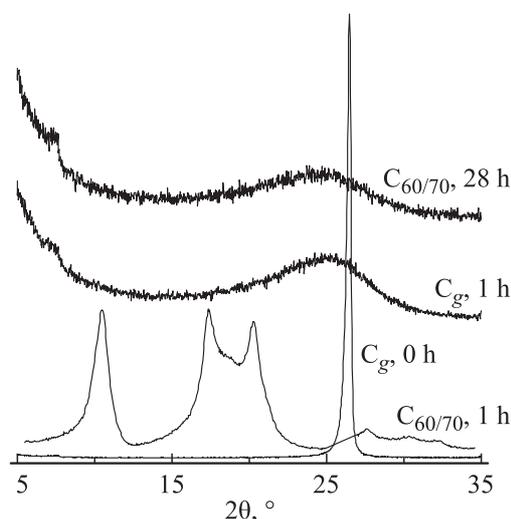


Рис. 7. Дифрактограммы сравнения образцов после МА графита C_g (0 и 1 h MA) и фуллерита $C_{60/70}$ (1 и 28 h MA).

чем для фуллерита. Уже после 1 h MA на дифрактограмме наблюдается аморфное гало, тогда как фуллерит сохраняет высокую кристалличность. Требуется 28 h деформационных воздействий на фуллерит, чтобы достичь такого же структурного состояния, как в случае графита (рис. 7). Таким образом, несмотря на то что графит является самой термодинамически устойчивой углеродной фазой, его деформационная стабильность существенно ниже, чем в случае фуллерита.

Наблюдаемые различия деформационной нестабильности графита и фуллерита, по-видимому, связаны с различной прочностью связей между атомами углерода. Длина связи C—C внутри плоскости графитовых слоев составляет 0.1415 nm, соседние слои атомов углерода в кристалле находятся на довольно большом расстоянии друг от друга (0.335 nm). Это указывает на малую прочность связи между атомами углерода, расположенными в разных слоях. Различия длин связей внутри графитовой плоскости и между плоскостями

обуславливает сильную анизотропию свойств графита. Этим объясняются малая механическая прочность графита и быстрая его аморфизация. В случае фуллерита длины связей между атомами углерода внутри молекулы фуллерена значительно короче: двойные (C=C) и одинарные (C—C) связи имеют длину 0.139 ± 0.001 и 0.144 ± 0.001 nm соответственно. Прочные ковалентные связи C—C и C=C способствуют сохранению самих молекул C_{60} и C_{70} . Согласно данным количественного УФ-анализа, массовая доля фуллеренов после 1 h MA сохраняется равной 100%, после 16 h она уменьшается до 50% (рис. 5). При сохранении структуры фуллеренов сохраняется и их кристалличность.

4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования с применением методов рентгеновской дифракции, ИК- и УФ-спектроскопии, растровой электронной микроскопии позволили сделать следующие выводы.

1. Интенсивные деформационные воздействия, реализуемые при МА фуллеритов $C_{60/70}$, приводят к их аморфизации. При этом деформационная стабильность определяется выбранным режимом энергонапряженности мельницы. Установлено, что полное разрушение фуллерита соответствует 3.5 h при энергонапряженности мельницы 4.3 W/g и 28 h при 2.2 W/g.

2. Деформационно-индуцированное разрушение кристаллической структуры фуллеритов сопровождается разрушением молекул фуллеренов.

3. Остаточный растворитель, входящий в состав $C_{60/70}$, сохраняется на протяжении всего времени MA. При этом наблюдается низкочастотный сдвиг ПП толуола ($729 \rightarrow 725 \text{ cm}^{-1}$), вызванный деформацией молекулы растворителя в составе кристаллосольватов.

4. Показано, что деформационная стабильность графита существенно ниже, чем в случае фуллерита, что, по-видимому, связано с различиями в прочности связей между атомами углерода.

Список литературы

- [1] А.В. Елецкий. УФН **177**, 3, 233 (2004).
- [2] V.N. Ivanova. J. Struct. Chem. **41**, 1, 135 (2000).
- [3] C. Suryanarayana. Progr. Mater. Sci. **46**, 1 (2001).
- [4] M. Umamoto, Z.G. Liu, K. Masuyama, K. Tsuchiya. Mater. Sci. Forum **312–314**, 93 (1999).
- [5] F.C. Robles Hernández. J. Metallurgy **10**, 2, 107 (2004).
- [6] B. Lohse, A. Calka, D. Wexler. J. Mater. Sci. **42**, 2, 669 (2007).
- [7] X. Liu, Y. Liu, X. Ran, J. An, Z. Cao. Mater. Character. **58**, 504 (2007).
- [8] Р.М. Никонова, Н.С. Поздеева, В.И. Ладьянов. Хим. физика и мезоскопия **13**, 1, 88 (2011).
- [9] Z.G. Liu, H. Ohi, K. Masuyama, K. Tsuchiya, M. Umamoto. J. Phys. Chem. Solids **61**, 1119 (2000).
- [10] T. Braun, H. Rausch, L.P. Biro, E. Zsodos, R. Ohmacht, L. Mark. Chem. Phys. Lett. **375**, 522 (2003).

- [11] A.V. Talyzin, A. Jacob. *J. Alloys Comp.* **395**, 154 (2005).
- [12] В.П. Глазков, С.С. Агафонов, И.Ф. Кокин, В.А. Соменков. XI Междунар. конф. „Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов (ICHMS)“. Тез. докл. АНЕИ, Киев (2009). С. 753.
- [13] С.С. Агафонов, В.П. Глазков, И.Ф. Кокин, В.А. Соменков. *ФТТ* **52**, 6, 1245 (2010).
- [14] G.-W. Wang, K. Koichi, Y. Murata, M. Shiro. *Nature* **387**, 5, 583 (1997).
- [15] K. Komatsu, G.-W. Wang, Y. Murata, T. Tanaka, K. Fujiwara. *J. Org. Chem.* **63**, 9358 (1998).
- [16] K. Komatsu, K. Fujiwara, T. Tanaka, Y. Murata. *Carbon* **38**, 1529 (2000).
- [17] D.V. Konarev, S.S. Khasanov, I.I. Vorontsov, G. Saito, A. Otsuka. *Synth. Met.* **135-136**, 781 (2003).
- [18] K. Komatsu, K. Fujiwara, Y. Murata. *Chem. Commun.* **17**, 1583 (2000).
- [19] H. Watanabe, E. Matsui, Y. Ishiyama, M. Senna. *Tetrahedron Lett.* **48**, 8132 (2007).
- [20] J. Zhang, K. Porfyraakis, M.R. Sambrook, A. Ardavan, G.A.D. Briggs. *J. Phys. Chem. B* **110**, 34, 16979 (2006).
- [21] G.-W. Wang. In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* / Ed. H.S. Nalwa. Am. Sci. Publ. (2004). V. 3. P. 557.
- [22] K. Fujiwara, K. Komatsu. *Org. Lett.* **4**, 6, 1039 (2002).
- [23] Y. Murata, A. Han, K. Komatsu. *Tetrahedron Lett.* **44**, 8199 (2003).
- [24] Y. Murata, N. Kato, K. Komatsu. *J. Org. Chem.* **66**, 22, 7235 (2001).
- [25] F. Constabel, K.E. Geckeler. *Tetrahedron Lett.* **45**, 2071 (2004).
- [26] E.V. Skokan, V.E. Alioshina, F.M. Spiridonov, I.V. Arkhangelsky, V.Ya. Davydov, N.B. Tamm, L.N. Sidorov. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16116 (1995).
- [27] E.A. Eremina, V.I. Lad'yanov, R.N. Nikonova. *Rus. J. Phys. Chem. A* **82**, 13, 2207 (2008).
- [28] X.H. Chen, H.S. Yang, G.T. Wu, M. Wang, F.M. Deng, X.B. Zhang, J.C. Peng, W.Z. Li. *J. Cryst. Growth* **218**, 57 (2000).
- [29] N.J. Welham, V. Berbenni, P.G. Chapman. *Carbon* **40**, 13, 2307 (2002).
- [30] R. Janot, D. Guerard. *Carbon* **40**, 2887 (2002).
- [31] N.J. Welham, V. Berbenni, P.G. Chapman. *J. Alloys Comp.* **349**, 255 (2003).
- [32] J.L. Li, L.J. Wang, W. Jiang. *Appl. Phys. A* **83**, 385 (2006).
- [33] Y.B. Li, B.Q. Wei, J. Liang, Q. Yu, D.H. Wu. *Carbon* **37**, 493 (1999).
- [34] H. Pan, L. Liu, Z.X. Guo, L. Dai, F. Zhang, D. Zhu, R. Czerw, D.L. Carroll. *Nano Lett.* **3**, 1, 29 (2003).
- [35] L. Chen, H. Xie, Y. Li, W. Yu. *J. Nanomater.* **2008** 783981 (2008).
- [36] М.И. Майстренко, Н.С. Аникина, А.Д. Золотаренко, Е.А. Лысенко, Г.А. Сивак, Д.В. Щур. VIII Междунар. конф. „Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов“. Тез. докл. Судак (2003). С. 596.
- [37] М.А. Еремина, Р.М. Никонова, В.И. Ладьянов, В.В. Аксенова. *ЖФХ*, **83**, 11, 2113 (2009).
- [38] K.T. Antonova, M.K. Marchewka, E. Kowalska, P. Byszewski. *Vibration. Spectroscopy* **16**, 31 (1998).