

PACS numbers: 61.05.fm, 61.43.Er, 61.48.-c, 62.25.De, 64.70.Nd, 81.05.ub, 81.05.uf

## Нейтронодифракционные исследования механоактивированных фуллеренов

В. П. Глазков, С. С. Агафонов, И. Ф. Кокин, В. А. Соменков

*РНИИ «Курчатовский институт»,  
пл. Академика Курчатова, 1,  
123182 Москва, Россия*

Полученные результаты показывают, что при механоактивации фуллеритов происходят два процесса — аморфизация (при малых скоростях размолла) с образованием наноразмерной фуллереноподобной аморфной фазы и графитизация (при больших скоростях размолла) с образованием кристаллической графитоподобной фазы при механоактивации на воздухе и аморфной графитоподобной фазы при механоактивации в инертной атмосфере. Отжиг чистых аморфных фуллеритов  $C_{60}$  и их смесей с  $C_{70}$  также сопровождается двумя процессами: возвратом в кристаллическую фазу при низких температурах отжига и полиаморфным переходом с образованием алмазоподобной аморфной фазы при высоких ( $> 600^\circ\text{C}$ ) температурах отжига.

Одержані результати показують, що при механоактивації фуллеритів відбуваються два процеси — аморфізація (при малих швидкостях розмелу) з утворенням нанорозмірної фуллереноподібної аморфної фази та графітизація (при більших швидкостях розмелу) з утворенням кристалічної графітоподібної фази при механоактивації на повітрі й аморфної графітоподібної фази при механоактивації в інертній атмосфері. Відпал чистих аморфних фуллеритів  $C_{60}$  і їх сумішей із  $C_{70}$  також супроводжується двома процесами: поверненням у кристалічну фазу при низьких температурах відпалу та поліаморфним переходом з утворенням діамантоподібної аморфної фази при високих ( $> 600^\circ\text{C}$ ) температурах відпалу.

As shown, there are two processes during mechanoactivation of fullerites: first, amorphization (at low milling rates) with formation of a nanoscale fullerene-like amorphous phase, and second, graphitization (at high milling rates) with formation of crystalline graphite-like phase (at mechanoactivation in air) and amorphous graphite-like phase (at mechanoactivation in inert atmosphere). Annealing of pure amorphous  $C_{60}$  fullerites and their mixtures with  $C_{70}$  is also accompanied by two processes: first, by return to the crystalline phase at low annealing temperature, and second, by polyamorphous transition with formation of a diamond-like amorphous phase at high annealing temperatures ( $> 600^\circ\text{C}$ ).

**Ключевые слова:** дифракция нейтронов, механоактивация, фуллерены, фазовые переходы.

*(Получено 15 апреля 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Механоактивация является одним из наиболее простых и распространенных методов получения частиц вещества малого размера и сопровождается структурными изменениями и фазовыми превращениями, зависящими от параметров процесса [1].

В данной работе мы попытались с помощью дифракции нейтронного и синхротронного излучения выяснить, какие структурные изменения происходят в исходных кристаллических образцах  $C_{60}$  и смесей  $C_{60}$ – $C_{70}$  при механоактивации в различных атмосферах и при разных скоростях измельчения.

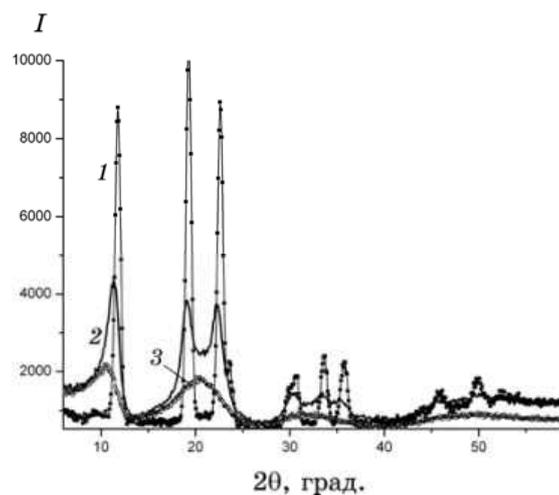
## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Исходные образцы фуллеренов  $C_{60}$  чистотой 99,5 масс.% производства «НеоТекПродакт» были получены высокотемпературной обработкой графита с последующим выделением с помощью органических растворителей и дальнейшим хроматографическим разделением. Примесный состав этих образцов был определен методом икровой масс-спектрометрии в аналитико-сертификационном центре Гиредмета по большинству элементов Периодической системы, и было установлено, что основными примесями являются примеси серы (0,09%), алюминия (0,0006%) и кремния (0,0008%).

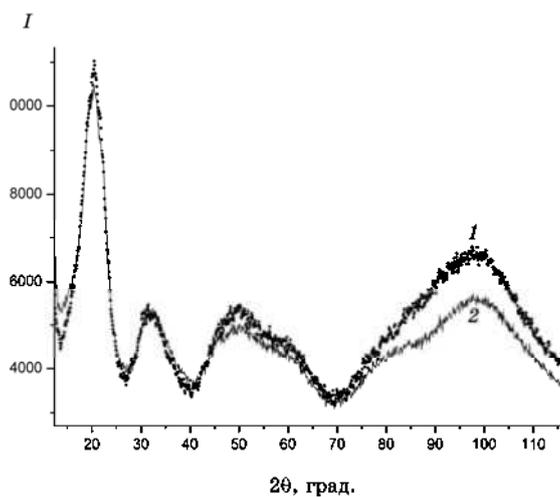
Механоактивацию проводили в шаровых мельницах с агатовыми шарами Fritsch и Pulevrissette 6 на воздухе и в инертной атмосфере (He) при скоростях размола до 500 об/мин с навесками около 1–2 г в течение длительного времени (до 120 часов). Нейтронограммы снимали на нейтронном дифрактометре ДИСК [2] на реакторе ИР-8 в РИЦ КИ. Длина волны монохроматических нейтронов составляла 1,562 Å. Рентгенограммы получали на станции «Медиана» в Курчатовском центре синхротронного излучения [3]. Длина волны монохроматического излучения составляла 0,56 Å. Нейтронограммы исходных кристаллических образцов соответствовали ГЦК-решетке с периодом  $a = 14,16$  Å и обеспечивали хорошее ( $R_B$  лучше 4%) согласие экспериментальных и расчетных интенсивностей (рис. 1).

## 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По мере увеличения времени размола на воздухе при скоростях менее 100 об/мин дифракционные пики уширяются, перекрываются



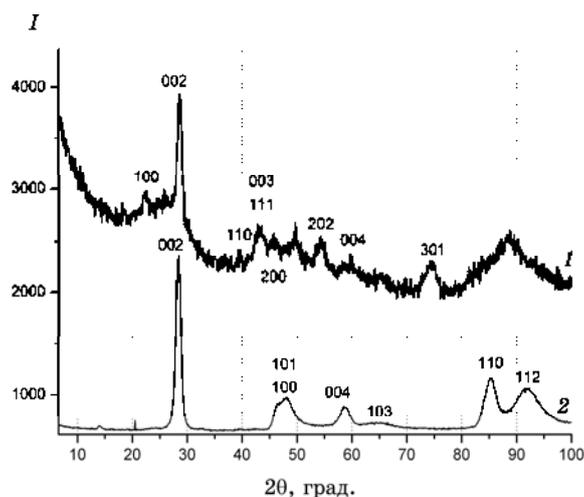
**Рис. 1.** Аморфизация фуллеритов при низкоскоростном размоле  $C_{60}$ : 1 — исходный кристаллический  $C_{60}$ ; 2 — 24 часа размола; 3 — 48 часов размола.



**Рис. 2.** Аморфизация фуллерита  $C_{60}$  на воздухе (1) и в инертной среде — в гелии (2).

(рис. 1) и после примерно 50 часов возникает дифракционная картина, характерная для аморфной (мелкокристаллической) структуры с размерами частиц около  $20 \text{ \AA}$ , которая при дальнейшем увеличении времени размола не изменяется. Аналогичная ситуация имеет место и при механоактивации в инертной атмосфере (рис. 2).

Полученная картина содержит широкие гало на месте дифракционных пиков кристаллического фуллерита, соответствующих



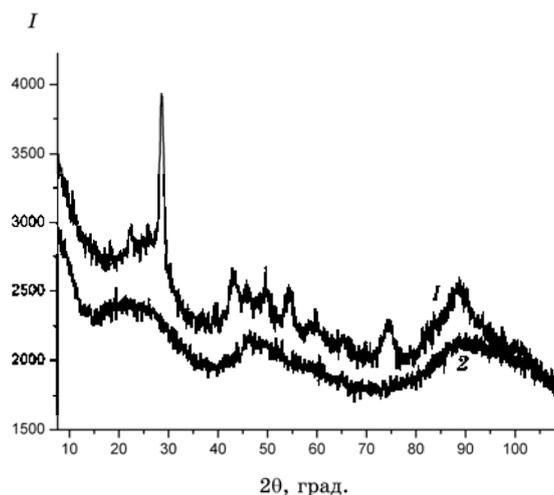
**Рис. 3.** Нейтронограмма графитоподобной фазы после высокоскоростной механоактивации: *1* — графитоподобная фаза; *2* — графит.

как внутри, так и межмолекулярным расстояниям, и может быть описана как аморфная (наноразмерная) фаза фуллерита.

Иная картина возникает при больших скоростях механоактивации (500 об/мин). После 50 часов размола на воздухе на нейтронной дифракционной картине (рис. 3) появляются несколько уширенные дифракционные линии, большинство из которых соответствует отражениям графита, однако, в отличие от обычного графита, имеют место дополнительные отражения, которые могут быть проиндексированы в ячейке, удвоенной по периоду  $a$  (табл.). Такая ячейка характерна для интеркалатов щелочных металлов, а в нашем случае

**ТАБЛИЦА.**

$d$	Графит		Графитоподобная фаза ( $a = 2a_{\text{графит}}$ )	
	$d$	$hkl$	$d$	$hkl$
4,28	—	—	4,27	100
3,365	3,38	002	3,365	002
2,46	—	—	2,464	110
2,255	—	—	2,23	003, 111
2,134	2,12	100	2,134	200
2,01	2,04	101	2,01	201
1,83	—	—	1,79	202
1,68	1,69	004	1,68	004
1,38	—	—	1,39	301



**Рис. 4.** Графитизация при высокой скорости механоактивации: 1 — графитный интеркалат после размола фуллерита на воздухе; 2 — аморфный графит после размола фуллерита в гелии.

связана, возможно, с поглощением легких атомов кислорода и азота [4]. С увеличением времени размола к пикам кристаллической графитоподобной фазы добавляются широкие гало аморфного графита. Механоактивация фуллеритов при больших скоростях размола в инертной атмосфере (гелии) приводит к образованию графитоподобной аморфной фазы (рис. 4).

По мере увеличения температуры отжига дифракционная картина изменяется (рис. 5), исходные фуллеренные гало сужаются, постепенно возвращаясь к картине, характерной для исходной кристаллической фазы. Однако при дальнейшем повышении температуры отжига первые фуллеренные гало, соответствующие межмолекулярным расстояниям, уменьшаются и исчезают, в то время как гало при больших углах рассеяния остаются неизменными или даже возрастают. Сопоставление этой картины с данными для других аморфных модификаций углерода (аморфного графита, облученного алмаза и наноалмазов) (рис. 5) показывает, что положения гало высокотемпературной фазы совпадают с таковыми для наноалмаза, но они более размыты, что соответствует меньшим размерам частиц. Из полученных результатов следует, что в отличие от кристаллических в аморфных фуллеренах при  $T > 900^\circ\text{C}$  имеет место полиаморфный переход из молекулярной (фуллереноподобной) фазы в атомарную (алмазоподобную) [5]. Аналогичная ситуация и в смесях  $\text{C}_{60}$ – $\text{C}_{70}$ , с той лишь разницей, что в этом случае температура перехода несколько выше (на  $50$ – $100^\circ$ ) по сравнению с чистым  $\text{C}_{60}$ .

Полученные результаты показывают, что при механоактивации фуллеритов происходят два процесса — аморфизация (при малых

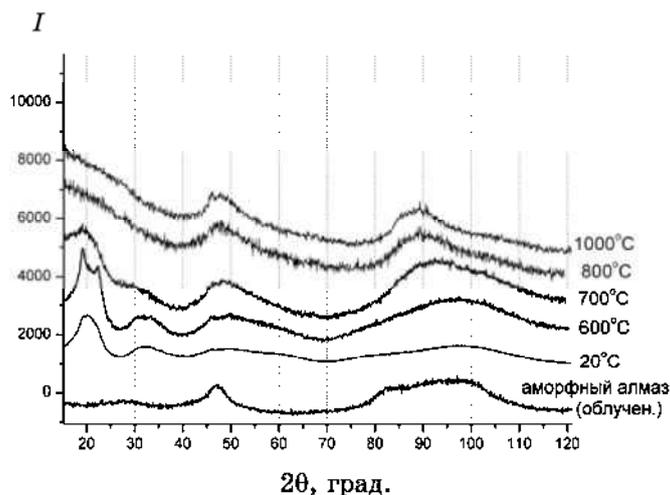


Рис. 5. Отжиг аморфного фуллерита  $C_{60}$ .

скоростях размола) с образованием наноразмерной фуллереноподобной аморфной фазы и графитизация (при больших скоростях размола) с образованием кристаллической графитоподобной фазы при механоактивации на воздухе и аморфной графитоподобной фазы при механоактивации в инертной атмосфере. Отжиг чистых аморфных фуллеритов  $C_{60}$  и их смесей с  $C_{70}$  также сопровождается двумя процессами: возвратом в кристаллическую фазу при низких температурах отжига и полиаморфным переходом с образованием алмазоподобной аморфной фазы при высоких ( $> 600^\circ\text{C}$ ) температурах отжига. Этот переход имеет место для образцов, полученных при механоактивации как на воздухе, так и в инертной атмосфере.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-02-00464а).

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Болдырев, *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ* (Новосибирск: Наука: 1983).
2. V. P. Glazkov, I. V. Naumov, S. Sh. Shilshtein, and V. A. Somenkov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **264**: 367 (1988).
3. V. L. Aksenov, V. P. Glazkov, S. E. Kichanov, D. K. Pogoreliy et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **575**, Nos. 1–2: 266 (2007).
4. A. R. Ubbelohde and F. A. Lyuis, *Graphite and Its Crystal Compounds* (Moscow: Mir: 1965).
5. С. С. Агафонов, В. П. Глазков, И. Ф. Кокин, В. А. Соменков, *Физика твердого тела*, **52**, вып. 6: 1245 (2010).