

**ДЕФОРМАЦИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ФУЛЛЕРИТ/ФУЛЛЕРЕНОВ  $C_{60/70}$** НИКОНОВА Р.М., ЛАДЬЯНОВ В.И., АКСЕНОВА В.В., ПОЗДЕЕВА Н.С.,  
ДОРОФЕЕВ Г.А.

Физико-технический институт УрО РАН, 426000, г. Ижевск, ул. Кирова, 132

**АННОТАЦИЯ.** С применением методов рентгеновской дифракции, ИК-иУФ-спектроскопии показано, что МА фуллеритов  $C_{60/70}$  приводит к их аморфизации. При этом деформационная стабильность определяется выбранным режимом активации. Разрушение кристаллической структуры фуллеритов сопровождается разрушением молекул фуллеренов. Показано, что толуол является катализатором разрушения фуллеренов.

**Ключевые слова:** фуллериты  $C_{60/70}$ , механическая активация, деформационное поведение, рентгеновская дифракция, ИК-, УФ-спектроскопия.

Обнаруженные уникальные свойства наноструктурных форм углерода привели к интенсивному исследованию фуллеренсодержащих материалов и поиску эффективных методов их синтеза [1, 2]. На сегодняшний день исследования и разработки проводятся в различных областях возможного применения фуллеренов. В области биологии и медицины ведутся исследования возможного применения фуллеренов для лечения рака и вирусных инфекций, в области энергетики проводятся исследования по разработке накопителей водорода на основе углеродных наноструктур (фуллеренов и углеродных нанотрубок), использование фуллеренов для нелинейных оптических затворов и др. Разработка технологий получения новых фуллеренсодержащих металлических материалов во многом определяется термической, а также деформационной стабильностью фуллеренов и их кристаллической фазы – фуллеритов. Перспективной технологией получения новых металл-углеродных материалов является механический размол в высокоэнергонапряженных мельницах, при котором происходит не только измельчение и пластическая деформация веществ, но и перемешивание их на наноуровне [3]. При этом важно учитывать поведение самих фуллеритов при значительном деформационном воздействии.

Однако имеющиеся в литературе данные о том, что происходит при деформации фуллерен/фуллеритов при их механоактивации (МА) не достаточно полные. Одни авторы указывают на образование димеров и/или полимеров фуллеренов даже при измельчении в ступке [4 - 7], другие предполагают, что фуллерит  $C_{60}$  сохраняет свою структуру после размола в течение 5 ч, дальнейшая деформация ведет к образованию аморфной углеродной фазы [8]. В работе [4] показано, что при механоактивации в горизонтальной мельнице (соотношение веса шаров к порошку 1000:1) смесь фуллеренов  $C_{60/70}$  остается стабильной в течение 1000 ч. При этом уменьшается доля  $C_{60}$  и одновременно, образуются димеры  $C_{60} - C_{120}$ , а также скрещенный димер  $C_{60}-C_{70} - C_{130}$ . Согласно [6], димер  $C_{140}$  не образуется при условиях высокоскоростного вибрационного размола, но может быть реализован ручным размолотом в ступке с пестиком смеси  $C_{70}$  и двумя эквивалентами  $K_2CO_3$ . По предположению авторов, это связано с тем, что димер  $C_{140}$  более неустойчив и намного легче диссоциирует в мономер  $C_{70}$ , по сравнению с  $C_{120}$ . В работах, выполненных в Курчатовском институте, показано [9], что при отжиге механоактивированных аморфных образцов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (40-60 часов размола) наблюдается «полиаморфный переход из молекулярной фазы в атомарную».

Целью настоящей работы - исследование деформационной стабильности фуллеритов  $C_{60/70}$  при их механоактивации.

Исследования проводили на фуллеритах, полученных в ФТИ УрО РАН по стандартной методике Кретчмера с последующей экстракцией из раствора толуола. Полученная указанным способом смесь фуллеритов  $C_{60/70}$  характеризуется преимущественным

содержанием  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . По данным ВЭЖХ<sup>1</sup> состав исходной смеси  $C_{60/70}$ : 82,18% $C_{60}$ ; 14,08%  $C_{70}$ ; 2,81% оксидов  $C_{60}O$ ,  $C_{60}O_2$  и  $C_{70}O$ ; 0,93% высших фуллеренов  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ . По данным ТГ<sup>1</sup> содержание остаточного толуола в образце составляет 1,1 %. Получаемые фуллериты представляют собой мелкодисперсные порошки темно-коричневого цвета с характерным размером кристаллов 5–20 мкм. Образцы подвергались деформационному воздействию в шаровой мельнице АГО-2С (2 барабана объемом 150 мл выполнены из закаленной нержавеющей стали 40Х13, шары диаметром 8 мм – из стали ШХ15) в инертной среде  $P_{At} = 0,1$  МПа с предварительным трехкратным вакуумированием ( $P = 10^{-3}$  МПа). МА порошков фуллеритов осуществляли при энергонапряженностях 2,2 и 4,3 Вт/г. Образцы механоактивировались в «сухую» и в среде толуола. Толуол  $C_7H_8$  марки ОСЧ 22-5 (ТУ 2631-065-44493179-01) брали из расчета 30 мл на 10 г образца. Для проведения исследований пробоотбор образцов поводили с различными интервалами времени (от 15 мин), максимальное время МА в зависимости от выбранного режима до 4 ч при энергонапряженности 4,3 Вт/г и 28 ч при 2,2 Вт/г.

Об изменении кристаллической структуры фуллеритов после их активации судили по рентгеноструктурным исследованиям (BRUKER D8 ADVANCE,  $CuK\alpha$  излучение). О стабильности молекулярного состояния фуллеренов судили по результатам ИК-, УФ-спектроскопии и качественному химическому анализу. В последнем случае исследуемые образцы растворяли в толуоле, по интенсивности окраски раствора судили о наличии или отсутствии фуллеренов в образце. ИК-спектрометрические исследования проводили на спектрах пропускания таблеток (спрессованных с KBr) на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1202. Количественную оценку стабильности молекулярного состояния проводили методом УФ-спектроскопии растворов фуллеренов в толуоле по методике, описанной в работе [10], с использованием спектрометра Lambda 650.

На рис. 1 представлены в сравнении дифрактограммы механоактивированной смеси фуллеритов  $C_{60/70}$  в двух режимах энергонапряженности мельницы - 4,3 и 2,2 Вт/г. Видно, что в обоих случаях с увеличением времени активации наблюдается разупорядочение структуры фуллеритов, что проявляется в значительном снижении интенсивности дифрактограмм и уширении линий.

При этом образец в зависимости от режимов МА (энергонапряженности и времени), может находиться в разном структурном состоянии – от кристаллического, «аморфноподобного фуллерита», до полного разрушения кристаллической структуры  $C_{60/70}$ . При большей энергонапряженности 4,3 Вт/г процессы разупорядочивания происходят значительно быстрее. При энергонапряженности мельницы 2,2 Вт/г фуллериты  $C_{60/70}$  под действием значительных деформаций остаются стабильными в течение более 8 часов. Более длительные времена размола (16 ч и более) приводят к появлению на рентгенограммах аморфных гало. Видно, что при МА в течение 2 и 3 ч при энергонапряженности мельницы 4,3 Вт/г, а также при 16 и 24 ч при 2,2 Вт/г рентгеноаморфное гало находится в области основных пиков фуллеритов ( $2\theta \sim 8$  и  $18^\circ$ ) и можно говорить, согласно литературным данным [9], о «аморфноподобном фуллерите». При увеличении времени МА до 3,5 и 28 ч соответственно максимум гало смещается в сторону основного пика графита (линия (002), соответствует  $\sim 25^\circ$ ), что соответствует саже. В последнем случае можно говорить о полном разрушении кристаллической структуры  $C_{60/70}$ .

С увеличением времени активации происходит разрушение не только кристаллической структуры фуллеритов, но и молекул фуллеренов. Согласно данным ИК-спектрального анализа с увеличением времени МА образцов  $C_{60/70}$  в спектрах наблюдается значительное уменьшение интенсивности основных характеристических полос поглощения, свойственных  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (рис. 2), что указывает на существенное уменьшение их количества.

<sup>1</sup>ВЭЖХ и ТГ анализы смеси фуллеритов  $C_{60/70}$  выполнены Скоканом Е.В. на химическом факультете МГУ им. Ломоносова М.В.

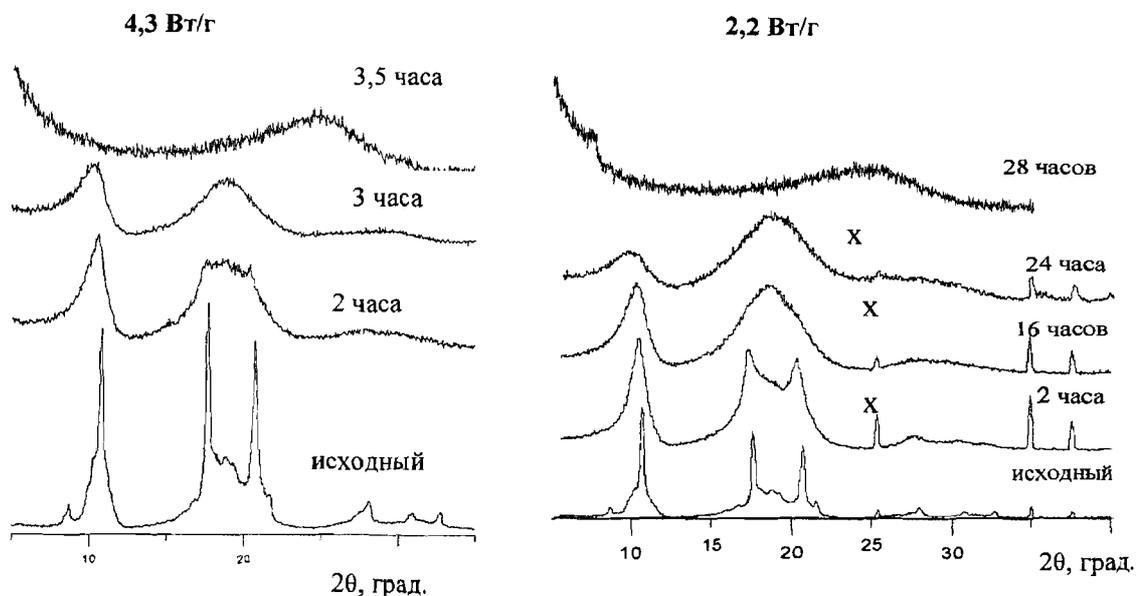


Рис. 1. Влияние энергонапряженности на разрушение фуллеритов  $C_{60/70}$   
 X – материал кюветы

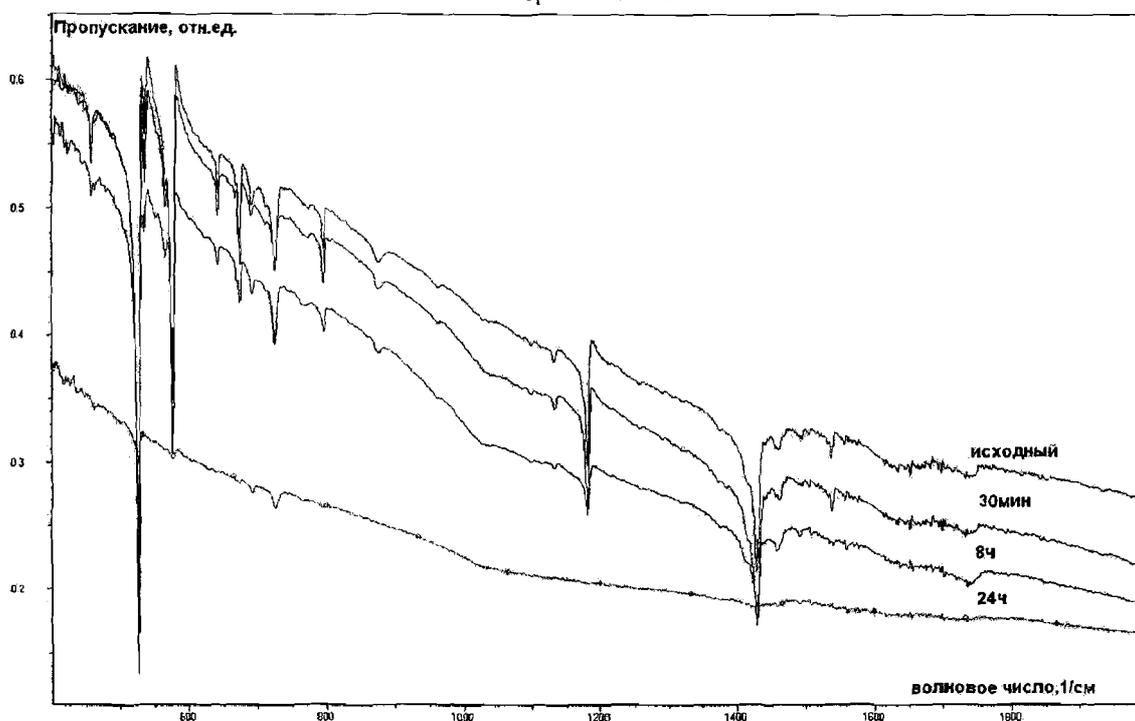


Рис. 2. ИК-спектры фуллеритов  $C_{60/70}$  после различных времен МА при энергонапряженности 2,2 Вт/г

После 24 ч МА (2,2 Вт/г) в спектре сохраняются только самые сильные моды, соответствующие  $C_{60}$ , после 28 ч - их полное отсутствие, что указывает на практически полное разрушение фуллеренов. Важно отметить, что следов оксидов, а также димеров фуллеренов не наблюдается.

Результаты качественного химического анализа фуллеренов после МА  $C_{60/70}$  при 4,3 Вт/г (растворение порошка фуллерита в толуоле) представлены на рис. 3 (на флаконах указано время МА в минутах). Видно, что с увеличением времени МА уменьшается интенсивность окраски раствора фуллеренов в толуоле. Слабая интенсивность окраски указывает на малое содержание фуллеренов, бесцветный раствор (после 3,5 ч активации) – об их отсутствии.

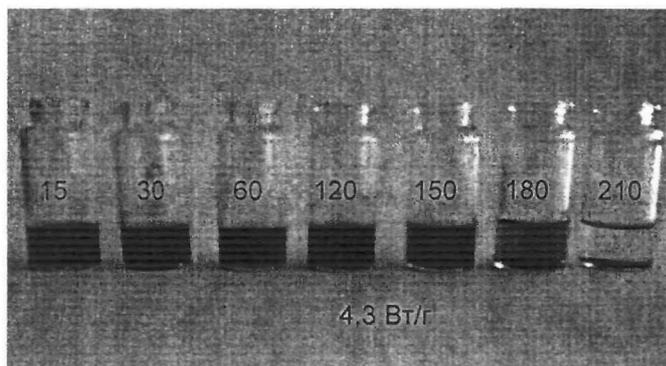


Рис. 3. Качественный химический анализ раствора фуллеритов  $C_{60/70}$  в толуоле. МА при энергонапряженности 4,3 Вт/г. Время МА указано на флаконах в минутах

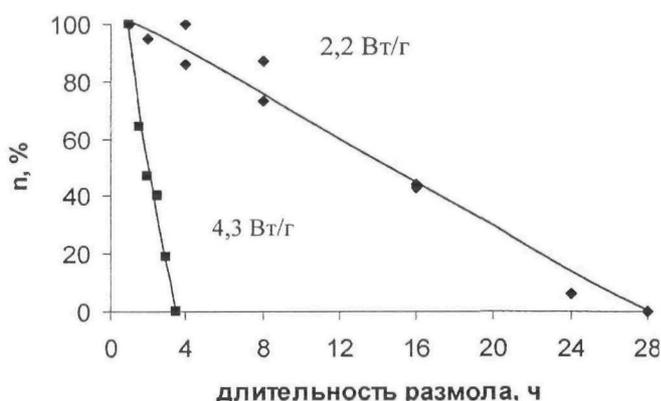


Рис. 4. Изменение массовой доли  $n$  фуллеренов после различных режимов МА

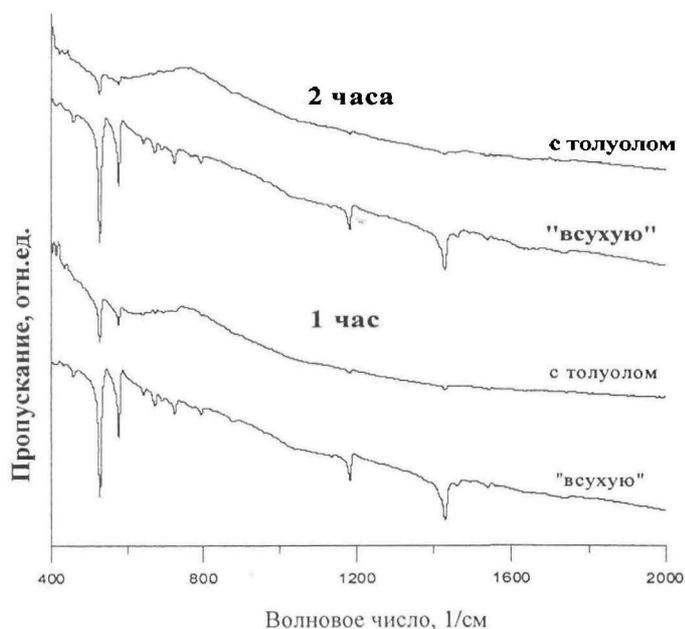


Рис. 5. Влияние условий МА на стабильность молекул фуллеренов. Энергонапряженность 2,2 Вт/г. ИК-спектры

По УФ-спектральному анализу растворов фуллеренов в толуоле выполнена количественная оценка содержания фуллеренов в образцах после их МА при двух сравниваемых режимах. Из рис. 4 видно, что молекулы фуллеренов остаются полностью стабильными до 1 ч активации при 4,3 Вт/г и 2 - 4 ч при меньшей энергонапряженности мельницы. 100%-ое разрушение происходит значительно быстрее при большей энергонапряженности – 3,5 и 28 ч, соответственно. Из рис. 1 видно, что именно после указанных времен МА дифрактограммы соответствуют саже.

Исследования показали, что процесс разрушения фуллеренов существенное влияние оказывает среда механического воздействия. На рис. 5 представлены в сравнении ИК-спектры МА-х фуллеренов «всухую» и в толуоле после 1 и 2-х часов МА. Видно, что в присутствии толуола разрушение фуллеренов происходит значительно быстрее, на что указывает существенно меньшая интенсивность фуллереновых мод при МА  $C_{60/70}$  в среде растворителя. То есть толуол существенно ускоряет кинетику разрушения фуллеренов. Выяснение механизма разрушительного воздействия растворителя требует проведения дополнительных исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования деформационной стабильности фуллеритов  $C_{60/70}$  при их МА показали, что высокие деформационные воздействия приводят к аморфизации фуллеритов. При этом разрушение кристаллической структуры фуллеритов сопровождается разрушением молекул фуллеренов. Установлено, что деформационная стабильность определяется выбранным режимом активации. Показано, что полное разрушение как фуллерита, так и фуллерена соответствует 3,5 ч при энергонапряженности мельницы 4,3 Вт/г и 28 ч – при 2,2 Вт/г. Показано, что в среде толуола значительно ускоряет разрушение фуллеренов  $C_{60/70}$  при их МА.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума УрО РАН (проект 09-Т-1008).

Материалы статьи обсуждались на IX Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» с элементами научной школы (г. Ижевск, 22-26 ноября 2010 г.) и рекомендованы к публикации в журнале «Химическая физика и мезоскопия».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысун В.И. Фуллерены. Синтез, методы получения. Петрозаводск : НОЦ «Плазма». 2002. 23 с.
2. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // УФН. 2004. Т.177, №3. С.233-274.
3. Болдырев В.В. Использование механохимии в создании сухих технологических процессов // Соровский образовательный журнал. 1997. №12. С.48-52.
4. Umemoto M., Liu Z.G., Masuyama K., Tsuchiya K. Ball Milling of Fullerene and Mechanical Alloying of Fullerene-Metal Systems // Materials Science Forum. 1999. V.312-314. P.93-102.
5. Koichi Komatsu, Guan-Wu Wang, Yasujiro Murata et al. Mechanochemical Synthesis and Characterization of the Fullerene Dimer  $C_{120}$  // J.Org. Chem. 1998. V.63. P.9358-9366.
6. Guan-Wu Wang. Fullerene Mechanochemistry // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2003. P.1-9.
7. Liu Z.G., Ohi H., Masuyama K. et al. Mechanically driven phase transition of fullerene // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2000. №61. P.1119-1122.
8. Tibor Braun, Henrik Rausch, Laszlo P. Biro et al. The survivability of polycrystalline  $C_{60}$  to high speed vibration milling // Chemical Physics Letters. 2003. №375. P.522-524.
9. Агафонов С.С., Глазков В.П., Кокин И.Ф. и др. Полиаморфный переход в аморфных фуллеритах // Физика твердого тела. 2010. Т.52, вып. 6. С.1245-1247.
10. Maystrenko M.I., Anikina N.S., Zolotarev A.D. et al. Evolution of extinction coefficients of valuation of extinction coefficients of F  $C_{60}$  and  $C_{70}$  solutions using PC // Материалы VIII Междунар. конф. "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов". Судак, Крым, 2003. P.596-597.

---

### DEFORMATION STABILITY OF FULLEITES, FULLERENES $C_{60/70}$

Nikonova R.M., Ladjanov V.I., Aksenova V.V., Pozdeeva N.S., Dorofeev G.A.

Physical-Technical Institute, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

**SUMMARY:** The mechanoactivation (MA) of fullerites  $C_{60/70}$  leads to their amorphization were studied by X-ray diffraction, IR- and UV-spectroscopy. The deformation stability depend on the chosen mode of activation. The destruction of the crystal structure of fullerite is accompanied by destruction of fullerene molecules. It is shown that in toluene medium greatly accelerates the destruction of fullerenes  $C_{60/70}$  during their MA.

**KEY WORDS:** fullerites  $C_{60/70}$ , deformation behaviors, mechanical activation, X-ray diffraction, IR-, UV-spectroscopy.

---

*Никонова Роза Музафаровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ФТИ УрО РАН, тел. (3412) 21-69-55, e-mail: RozaMuz@yandex.ru*

*Ладьянов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, директор ФТИ УрО РАН*

*Аксенова Валерия Викторовна, младший научный сотрудник ФТИ УрО РАН*

*Поздеева Настасья Сергеевна, аспирант ФТИ УрО РАН*

*Дорофеев Геннадий Алексеевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией фазовых превращений ФТИ УрО РАН*