

05;12

К природе аномального диспергирования частиц в композите фуллерит–галогенид щелочного металла

© В.А. Резников, А.А. Суханов

С.-Петербургский государственный университет

Поступило в Редакцию 26 декабря 1998 г.

Установлен факт твердофазного взаимодействия порошков фуллерита C_{60} и галогенидов калия в условиях механического измельчения. Электростатический потенциал и поверхностно-активные свойства молекул C_{60} рассматриваются как причины аномально высокой степени диспергирования частиц в составе композита.

Композиты состава $KBr-C_{60}$ широко используются для регистрации колебательных спектров фуллерена. Стандартная методика приготовления образцов включает измельчение порошков в вибрационной шаровой мельнице, где в течение 5–30 min формируется однородно окрашенный композит с линейными размерами частиц 3–5 μm .

При подобных методах диспергирования крупнозернистого порошка $K-I$ линейные размеры частиц обычно уменьшаются до 20–50 μm , а степень диспергирования частиц $K-I$, достигаемая при измельчении в составе композита с C_{60} , характерна при использовании дезинтеграторов или электроимпульсных методов диспергирования. Правомерно предположить, что включение частиц фуллерита в состав смеси способствует повышению степени диспергирования $K-I$.

На взаимодействие исходных компонент в составе композита, в частности, указывает водорастворимость всего состава композита и выделение при последующем испарении буро-коричневой аморфизированной фазы (АФ), включающей, согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, калий и галоген в равных концентрациях. Экстракция АФ из состава композита возможна слабополярными органическими растворителями, например дихлорбензолом (ДХБ). В результате осаждения вещества при испарении растворителя образуется фрактально агрегированная фаза $K-I$ и красно-оранжевые или красно-коричневые

частицы углеродного состава, характерные для морфологии фуллерита и фуллеридов. Объемная концентрация частиц фуллерита в составе осадка 5–10% при исходной концентрации C_{60} в составе композита 1.0–1.5%.

Кроме того, при температуре около 100–120°С наблюдается термоиндуцированная рекристаллизация в таблетках композитов в виде формирования черных частиц кубического габитуса в прессовках состава $KCl-C_{60}$ и поверхностной "щеткой" из октаэдрических светло-коричневых кристаллов в прессовках состава $KJ-C_{60}$. В результате термического разложения АФ состава $KCl-C_{60}$ при 100–150°С или $KBr-C_{60}$ при 300–340°С, образуются равноценные объемные концентрации фуллерита и $K-NaI$. Количественная оценка массы фуллерита, полученного в результате термического разложения АФ, совпадает или на 10–15% меньше исходной массы фуллерита в составе композита.

Характерная скорость твердофазного взаимодействия полиморфных полупроводниковых материалов (к которым относится фуллерит C_{60}) около 10^{-8} см/с и может повышаться в области структурного фазового перехода или за счет увеличения площади межфазных границ при уменьшении линейных размеров взаимодействующих веществ [1]. Образование двухкомпонентной АФ за времена порядка 10^2 с предполагает уменьшение линейных размеров частиц в 10^3 – 10^4 раз, что может связываться только с фуллеритом. Такая же оценка степени диспергирования частиц фуллерита может быть получена из модели равномерного покрытия молекулами C_{60} частиц $K-NaI$ с линейными размерами 3–5 μm при исходной относительной концентрации фуллерита 1.0–1.5%.

Диспергирование фуллерита до молекулярного или надмолекулярного уровня в процессе механического измельчения совместно с порошкообразным диэлектриком указывает на наличие нескольких причин разрушения частиц.

Известно получение водных дисперсий C_{60} в ходе ультразвуковой обработки порошка фуллерита в воде [2], возможное в результате кавитации на поверхности частиц, а также при пропускании импульсов тока, вследствие формирования локальных полей большой напряженности на межфазных поверхностях газ–жидкость (эффект Маргулиса). Устойчивость взвесей в этих условиях может определяться поляризацией π - и π - σ -связей [3] и взаимодействием C_{60} с подвижными H^+ и OH^- -группами [4,5], а также кулоновской адсорбцией дипольных молекулярных комплексов на межфазных границах газ–жидкость.

Электроимпульсный механизм диспергирования подтверждается получением устойчивой в течение 10–25 часов, оптически прозрачной взвеси частиц C_{60} при воздействии на порошок фуллерита электрическими импульсами. Спектр поглощения водной взвеси C_{60} отличается от спектров растворов C_{60} перераспределением интенсивностей π -полосы (334 nm) и структурированной полосы в области 450–650 nm в пользу последней, что по [6] отвечает росту межмолекулярного взаимодействия в результате кластер-кластерной агрегации [7] и подтверждается фрактальной картиной выпадения осадка с величиной $D = 1.68$.

В этой связи правомерно предположить определяющую роль электростатических разрядов в диспергировании частиц фуллерита. Косвенно на это указывает зависимость эффективности диспергирования от влажности порошка K–NaI. Существенную роль в структуре фуллерита играет межмолекулярное электростатическое взаимодействие, демпфирование которого в электрическом поле неизбежно приведет к большей подвижности молекул.

Проверка электроимпульсной модели диспергирования частиц фуллерита в смеси с диэлектрическими частицами была осуществлена введением порошкообразных частиц AgI в состав смеси фуллерит–K–NaI, а также заменой порошка K–NaI на порошок AgI, который моделирует центры фотографической чувствительности Ag–NaI и для которого установлена металлизация под действием импульсов тока, получаемых в результате электростатического разделения зарядов [8,9]. Аналогичная механическая обработка порошков K–NaI–AgI, включая и последующее облучение смеси, не дает фотографического эффекта.

В композитах состава AgI– C_{60} и KI–AgI– C_{60} наблюдается выраженная металлизация частиц AgI и уменьшение их линейных размеров в 8–12 раз, а также образование аналогичной окрашенной АФ. Последующее облучение композитов AgI– C_{60} сопровождается фотолизом частиц AgI. В рамках кристаллизационной модели фотопроцесса в AgNaI [10,11] этот результат соответствует образованию комплексной соли на поверхности AgI, выполняющей функции центров чувствительности. Относительно небольшое уменьшение линейных размеров частиц AgI в сравнение с K–NaI может быть сопоставлено с увеличением доли ковалентного взаимодействия и полиморфизмом AgI, когда возможно их разрушение вдоль базисной плоскости, т.е. уменьшение концентрации поверхностных макродефектов. Тем самым правомерно допустить определяющую роль молекул фуллерена в аномально высокой

степени диспергирования частиц К–NaI и разрыхлении их поверхности, где последнее следует из надпропорционального по отношению к составу АФ растворения К–NaI в ДХБ в результате агрегирования частиц молекулярной степени дисперсности вокруг молекул C_{60} как коллоидообразующих центров.

Уменьшение энергетических затрат на деформацию и разрушение кристаллов вследствие развития микротрещин и царапин, образующихся при трении и ударах, происходит при взаимодействии с поверхностно-активными веществами (адсорбционный эффект Ребиндера [12]), тогда как разрыхление поверхности ионного кристалла возможно при направленной диффузии вакансий к поверхности, а также в результате адсорбции на поверхности частиц с большим дипольным моментом, искажающих распределения электронной плотности в ближайшем координационном окружении. Совокупность известных свойств C_{60} [3,7,13,14] позволяет рассматривать его как естественную и основную причину указанных процессов. В частности, полярность комплексов К–NaI– C_{60} следует из растворения АФ в HCl, а поляризация π -электронной подсистемы C_{60} на поверхности К–NaI — из модификации спектра поглощения молекул C_{60} , экстрагируемых из композита KCl– C_{60} совместно с частью слабосвязанного KCl, в сторону большего соответствия спектральным особенностям C_{70} (разгорание полосы 382 nm и тушение полосы 407 nm, а также гипсохромное смещение длинноволновой структурированной полосы на 200–280 meV).

Таким образом, в результате электромеханического измельчения образуются частицы C_{60} молекулярной дисперсности, проявляющие свойства поверхностно-активных веществ, способствующих разрушению ионного кристалла.

Список литературы

- [1] *Вест А.* Химия твердого тела. 1988. М.: Мир, ч. 1, с. 555.
- [2] *Petrossyan N.O., Klochkov V.K., Andrievsky G.V.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V. 93(24). P. 4344–4346.
- [3] *Шульга Ю.М., Лобач А.С.* // ФТТ. 1993. Т. 35. № 4. С. 1092–1094.
- [4] *Липсон А.Г., Кузнецов В.А.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. В. 6. С. 26–36.
- [5] *Суслик К.С.* // В мире науки. 1989. № 4. С. 54–61.
- [6] *Терехин М.А., Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г.* и др. // Опт. и спектр. 1995. Т. 78. № 1. С. 75–83.

- [7] *Елецкий А.В.* // Теплофиз. выс. темп. 1996. Т. 34. № 2. С. 308–333.
- [8] *Резников В.А.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 1. С. 44–47.
- [9] *Резников В.А., Картужанский А.Л.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 15. С. 45–48.
- [10] *Волл В.А.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. В. 12. С. 115–119.
- [11] *Волл В.А., Трофимов О.А.* // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 2. С. 323–329.
- [12] *Лихтман В.И., Ребиндер П.А., Щужин Е.Д.* Физико-химическая механика материалов. М.: изд. АН СССР, 1962. С. 363.
- [13] *Афросимов В.В., Басилаев А.А., Панов М.Н.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. № 5. С. 10–20.
- [14] *Гуманов Л.Л., Волков Г.А., Шастин А.В., Корсунский Б.Л.* // Изв. РАН (Хим.). 1996. № 4. С. 814–816.