

Полиэдральные наноразмерные частицы углерода при высоких давлениях

В. А. Давыдов, А. А. Ширяев⁺, А. В. Рахманина, В. П. Филоненко, А. Л. Васильев⁺, С. Отре*, В. Н. Агафонов*, В. Н. Хабашеску[∇]

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

⁺ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

*L.E.M.A., UMR CNRS-CEA 6157 – LRC CEA M01, Université François Rabelais, 37200 Tours, France

[∇] Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Houston, 4800 Calhoun Rd, TX, 77204 Houston, USA

Поступила в редакцию 11 ноября 2009 г.

Методами рентгеновской дифракции, малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии изучены твердофазные превращения полиэдральных наночастиц углерода при давлении 8.0 ГПа и различных температурах. Обнаружено, что при температурах выше $\sim 1000^\circ\text{C}$ в системе наблюдается трансформация графеновых слоев внутренних полостей полиэдральных частиц в онионоподобные структуры, приводящая к образованию гибридного типа sp^2 -углеродных наночастиц, сочетающих внешнюю полиэдральную форму с квазисферической онионоподобной сердцевиной. При 1600°C полиэдральные наночастицы с размерами менее ~ 40 нм полностью превращаются в онионоподобные частицы.

PACS: 62.50.+p, 81.07.-b

Открытие фуллеренов и других наночастиц углерода [1] привлекло внимание исследователей к проблеме относительной стабильности различных углеродных структур в наноразмерном диапазоне существования углеродной системы. Важным результатом исследований в этой области стало появление первых теоретически рассчитанных вариантов размерно-зависимых d (размер)- T диаграмм состояния углерода при нулевом давлении [2], включающих в рассмотрение до четырех типов углеродных структур: фуллерены, сферические онионоподобные наночастицы, наноразмерные частицы алмаза и графита. На повестке дня и более сложная задача – построение обобщенной d - p - T диаграммы состояния углерода в наноразмерной области, которая с необходимостью требует экспериментального изучения поведения различных наночастиц углерода в широких интервалах температур и давлений. К настоящему времени достаточно детально исследованы индуцируемые давлением и температурами превращения фуллеренов, нанотрубок, наноразмерных частиц графита и алмаза. Объектом данного исследования являются полиэдральные наноразмерные частицы углерода, поведение которых при высоких давлениях и температурах ранее практически не изучалось.

Как известно, полиэдральные наночастицы углерода (ПНУ) могут быть получены в результате раз-

личных вариантов высокотемпературной обработки ряда углеродсодержащих материалов [3–8]. Так, в ходе изучения термических превращений наноразмерных (2–6 нм) алмазов в вакууме [6, 7] было показано, что при температурах ~ 1000 – 1600°C наночастицы алмаза постепенно превращаются в сферические онионоподобные частицы, которые при температурах выше $\sim 1900^\circ\text{C}$ трансформируются в полиэдральные наночастицы. То есть, в процессе термической обработки наноалмаза сферические онионоподобные частицы являются промежуточным состоянием на пути образования ПНУ, которые выступают в качестве высокотемпературной наноразмерной фазы углерода в вакууме и области низких давлений. Целью настоящей работы стало изучение твердофазных термических превращений ПНУ при высоких давлениях.

В качестве исходного материала в работе использовался порошок ПНУ, полученный в результате отжига углеродной сажи в атмосфере гелия при температуре 2800°C [8]. Порошок представляет собой совокупность полиэдральных наночастиц изометричной и удлиненной формы размером 30–80 нм, стенки которых образованы сопряженными упаковками графеновых плоскостей. Прессованные таблетки исходного порошка (диаметром 4 и высотой 3 мм) помещались в графитовый нагреватель и обрабатывались в камере высокого давления типа “Тороид” [9]. Образцы, по-

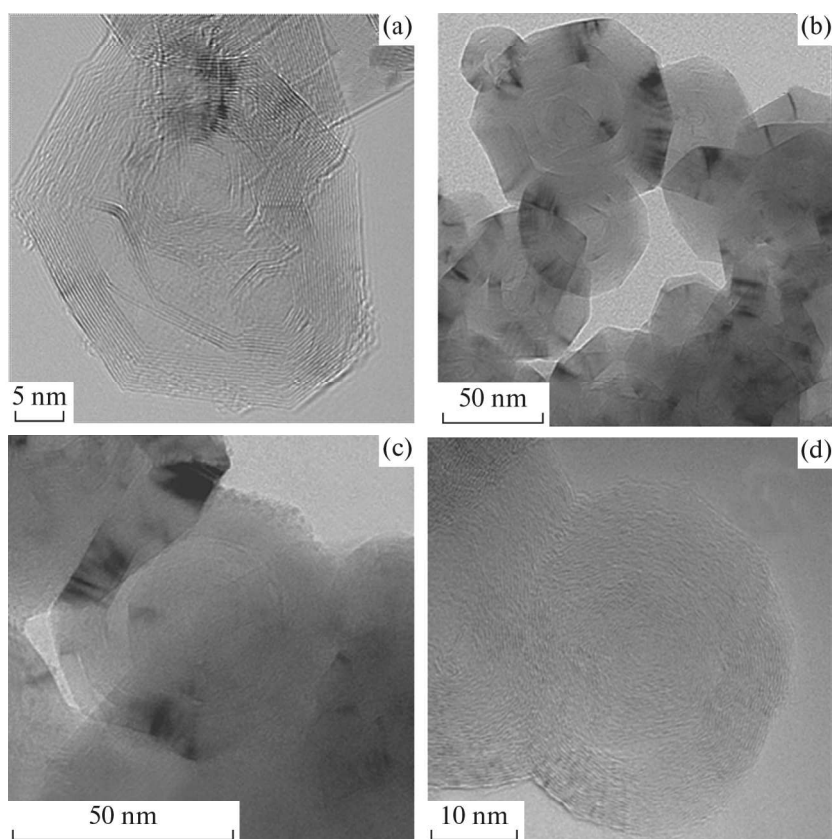


Рис.1. ПЭМ изображения исходных ПНУ(а) и продуктов их обработки при 8 ГПа и температурах 1200 (b), 1400 (c) и 1600 °С (d)

лученные при давлении 8 ГПа, различных температурах до 1600 °С и временах изотермической выдержки от 20 до 300 с, закалкой под давлением выделялись при нормальных условиях и исследовались затем методами рентгеновской дифракции, малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Рентгеновские дифрактограммы снимались на дифрактометре INEL при CoK_α -излучении. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния получены на дифрактометре АМУР-К с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Размерное распределение рассеивающих объектов рассчитывалось с помощью программного пакета GNOM [10] в предположении сферической формы частиц. Микроскопические исследования образцов проводились на просвечивающих электронных микроскопах JEOL JEM-1230 и ТеспаИ G₂ 30 с ускоряющим напряжением 120 и 300 кэВ.

ПЭМ изображения исходных ПНУ и продуктов их обработки (рис.1) свидетельствуют о том, что характерной особенностью исходных ПНУ является наличие у них внутренних полостей, частично заполненных упаковками графеновых слоев с произвольной

взаимной ориентацией (рис.1а). ПЭМ изображения образцов, полученных при температурах ниже 800 °С, не выявляют каких-либо заметных изменений ПНУ. При температурах выше 1000 °С в частицах начинает наблюдаться аморфизация упаковок графеновых слоев, находящихся во внутренних полостях ПНУ, и постепенное заполнение этих полостей продуктами аморфизации (рис.1b, c). С определенного момента в процессы аморфизации начинает вовлекаться и часть графеновых плоскостей, формирующих боковые стенки полиэдральной наночастицы. При температуре обработки 1600 °С в случаях ПНУ размером менее ~40 нм идущая из центра структурная перестройка может охватить всю наночастицу, которая утрачивает исходную полиэдральную форму и превращается в квазисферическую онионоподобную частицу с довольно высокой степенью дефектности (рис.1d). При этом ПНУ больших размеров в основном сохраняют внешнюю полиэдральную форму, но, в отличие от исходных ПНУ, содержат внутри онионоподобное ядро, заполняющее внутреннюю полость. Частицы такого рода, сочетающие в себе две (онионоподобную и полиэдральную) геометрические формы

существования sp^2 -углерода, по сути, представляют sp^2/sp^2 гибридный тип углеродных наночастиц. В отличие от наночастиц sp^2/sp^3 гибридного типа, так называемого “bucky”-алмаза – сферических онионоподобных частиц с алмазным ядром [1, 11, 12], данный гибридный тип наночастиц образован двумя sp^2 -формами углерода. Превращения ПНУ при повышенных температурах сопровождаются изометризацией частиц, в результате которой доля частиц удлиненной формы в образцах резко сокращается. Следует отметить, что твердофазные превращения во всем исследованном интервале температур не приводят к заметным изменениям исходных размеров наночастиц.

Рентгеновские дифрактограммы исходного порошка ПНУ и продуктов его обработки при 8 ГПа и различных температурах представлены на рис.2. Штрихами на рис.2 показаны положения рефлексов

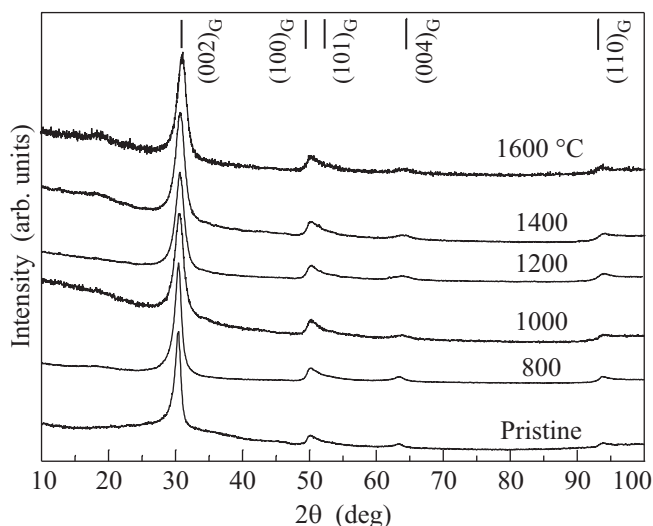


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы исходного порошка ПНУ и продуктов его обработки при 8 ГПа и различных температурах

совершенного графита. Анализ дифрактограмм исходного материала показывает, что пара линий при углах 30.4 и 63° соответствует (002) и (004) отражениям графита. Широкие диффузные полосы при 50.4 и 93.5° отвечают двумерным (10) и (11) пикам двумерно-упорядоченных углеродных решеток. Наличие на дифрактограммах образцов (002) и (004) отражений графита при отсутствии пиков, соответствующих трехмерным (100) и (101) рефлексам графита, свидетельствует о том, что упаковки графеновых плоскостей, образующие ПНУ, характеризуются четко выраженным упорядочением слоев в направлениях, перпендикулярных плоскости слоя, и отсутствием трехмерного кристаллического упорядочения

слоев. Оценки средних размеров графеновых слоев (L_a), высоты упаковок слоев (L_c) и межслоевых расстояний (d_{002}) в исходных ПНУ на основании рентгеновских данных приводят к значениям $L_a = 10.7$ нм, $L_c = 10.9$ нм и $d_{002} = 0.341$ нм. Эти данные позволяют заключить, что число графеновых плоскостей в кристаллите, формирующем отдельный прямолинейный фрагмент стенки полиэдральной наночастицы, составляет в среднем 32 единицы, что неплохо согласуется с данными ПЭМ.

Обработка исходных ПНУ при температурах ниже 1000°C не приводит к каким-либо существенным изменениям дифрактограмм. На дифрактограммах образцов, обработанных при более высоких температурах, наблюдается постепенное уширение дифракционного пика (002) от исходного значения ширины на полувысоте пика (Fwhm), равного 1° , до 1.5° для образца, полученного при 1600°C , и смещение положения максимума интенсивности этого пика от исходного значения $2\theta = 30.4^\circ$ в сторону больших углов вплоть до 31° . Уширение линий с повышением температуры обработки наблюдается и для двумерных (10) и (11) рефлексов, однако в отличие от (002) пика, в случае двумерных рефлексов эта тенденция проявляется значительно слабее.

Учитывая то, что ширина дифракционных пиков определяется в первую очередь размерами областей когерентного рассеяния, наблюдаемое в работе уширение пика (002), очевидно, связано с заметным уменьшением числа графеновых слоев, формирующих стенки полиэдральных частиц, а уширение двумерных (10) и (11) отражений – с некоторым уменьшением среднего размера графенового слоя. Отметим, что даже при максимальной температуре 1600°C на дифрактограммах продуктов обработки ПНУ не наблюдается выраженной модуляции двумерной (10) полосы, являющейся признаком начала трехмерного упорядочения графеновых слоев и образования графита.

Повышение температуры обработки ПНУ выше 1000°C сопровождается также существенным увеличением относительной интенсивности фона на малых углах, что свидетельствует о возрастании доли слабо упорядоченного углерода в образцах.

В целом картина эволюции рентгеновских дифрактограмм с ростом температуры обработки хорошо согласуется со схемой превращения ПНУ, вытекающей из данных микроскопических исследований. Развивающиеся из центра процессы онионизации полиэдральных наночастиц, протекающие за счет трансформации постепенно возрастающего числа внутренних графеновых слоев, действительно

должны приводить к постепенному увеличению содержания слабоупорядоченного углерода во внутренней полости, уменьшению исходной толщины стенок частицы и, соответственно, уменьшению числа образующих ее графеновых слоев. Некоторое уменьшение среднего размера графеновых плоскостей с ростом температуры, очевидно, связано с процессами изометризации ПНУ и сокращением доли полиэдральных наночастиц удлиненной формы, отмеченными в ходе ПЭМ наблюдений.

Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния исследованных образцов весьма высока, что характерно для наноразмерных порошков. На рис.3 представлены распределения рассеивающих неоднородностей (рассеивателей) по размерам.

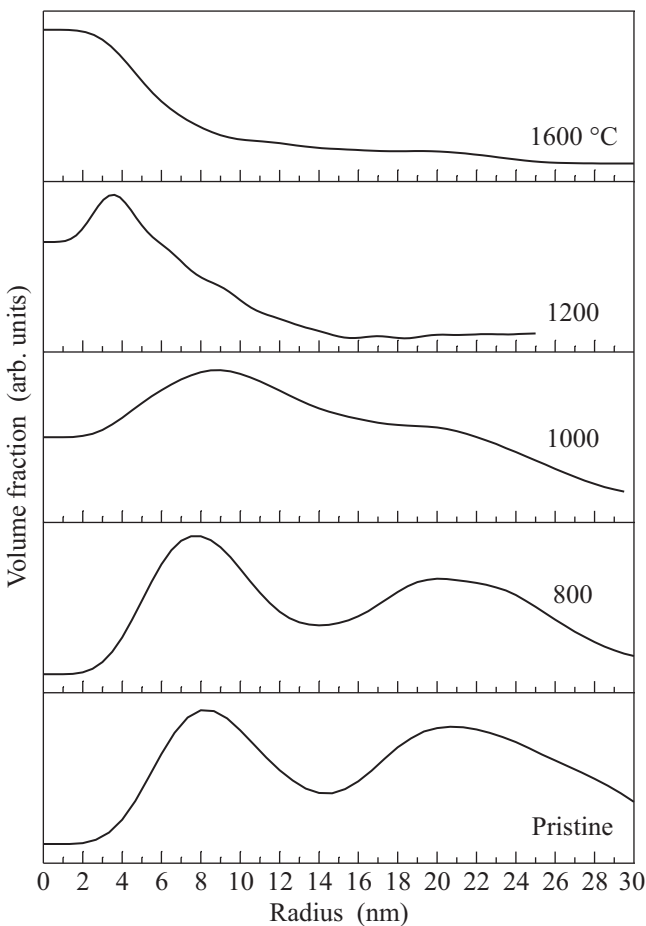


Рис.3. Кривые размерного распределения рассеивателей в исходном порошке ПНУ и в продуктах его обработки при 8 ГПа и различных температурах

С точки зрения малоуглового рассеяния, исходный материал характеризуется наличием двух основных типов рассеивателей со средними размерами (диаметрами) ~ 16 и 42 нм. Сопоставление этих данных с ПЭМ

изображениями исходных наночастиц позволяет считать, что крупные рассеиватели связаны с рассеиванием на внешней форме наночастиц. Идентификация рассеивателей с размером 16 нм менее однозначна, но, судя по всему, в этом случае рассеяние происходит на неоднородностях распределения электронной плотности, определяющихся средним размером внутренних полостей, существующих в исходных полиэдральных наночастицах (рис.1а).

Анализ кривых размерного распределения рассеивателей для образцов, полученных при различных температурах, показывает, что бимодальность размерного распределения, характерная для исходных ПНУ, сохраняется для продуктов их обработки при 200 , 400 и 600 °С. Изменение вида распределения, связанное с заметным понижением относительной интенсивности пика, соответствующего рассеивателям большего (42 нм) размера, наблюдается для образца, полученного при 800 °С. Дальнейшее повышение температуры обработки приводит к снижению относительной интенсивности и пика, относящегося к рассеивателям малого размера (16 нм), и качественному изменению вида кривой. При температуре обработки 1200 °С кривая размерного распределения теряет выраженный бимодальный характер. На кривой выделяется один максимум, относящийся к рассеивателям с малым радиусом ~ 7 нм. Кривая размерного распределения для образца, полученного при 1600 °С, не имеет явных особенностей. Рассеяние определяется популяцией объектов с размерами менее нескольких нанометров. Однозначная идентификация этих неоднородностей электронной плотности не представляется возможной. Предположительно, наблюдаемое рассеяние происходит на (полу)аморфных областях онионоподобных частиц.

Сопоставление данных МУР с результатами рентгеновского дифракционного и ПЭМ исследований образцов позволяет объяснить падение относительного вклада рассеяния на объектах большого размера с ростом температуры отмеченными выше аморфизацией части графеновых упаковок и уменьшением толщины графеновых пакетов, формирующих наночастицу. Следствием этого становится уменьшение общего объема соответствующей рассеивающей неоднородности электронной плотности. Падение относительного вклада рассеивателей малого размера, то есть на неоднородностях распределения электронной плотности, связанных с наличием внутренних пустот ПНУ, скорее всего, связано с исчезновением этих пустот в результате их заполнения в процессе онионизации исходных ПНУ.

В своей совокупности результаты микроскопических и объемных исследований свидетельствуют о том, что твердофазные термические превращения систем на основе сферических онионоподобных и полиэдральных наноразмерных частиц углерода в условиях вакуума и высоких давлений протекают в противоположных направлениях. Различие направлений термических превращений рассматриваемых типов наноразмерных частиц углерода в условиях вакуума и высоких давлений может быть объяснено на основе принципа Ле Шателье, согласно которому повышение давления в системе способствует образованию более плотной модификации вещества. По этой причине повышение давления стимулирует превращение ПНУ, имеющих внутренние полости, в онионоподобные частицы без внутренних полостей.

Согласно нашим данным, давление 8 ГПа оказывается недостаточным для простого механического разрушения ПНУ при комнатной температуре. ПНУ сохраняют свою стабильность и при повышенных температурах вплоть до $\sim 800^\circ\text{C}$. Заметные структурные изменения ПНУ, требующие определенной подвижности атомов углерода, начинают наблюдаться при температурах выше $\sim 1000^\circ\text{C}$. Изменение структуры ПНУ начинается из центра частицы, с внутренних углеродных слоев, постепенно распространяясь на вышележащие слои. Вследствие этого изменение внешней полиэдральной формы наблюдается только при максимальных температурах обработки. При 1600°C и временах изотермической выдержки ~ 30 с полное превращение ПНУ в квазисферическую онионоподобную частицу отмечается лишь для ПНУ, меньших некоторого критического размера, составляющего по нашим данным ~ 40 нм. Понятие критического размера в данном случае носит довольно условный характер, поскольку размер ПНУ, способной целиком трансформироваться в онионоподобную частицу в условиях термической обработки при высоких давлениях, определяется не столько исходным размером ПНУ, сколько соотношением размеров (объемов) собственно наночастицы и ее внутренней

полости. Объемом внутренней полости, по существу, и определяется доля углерода, способного перейти из полиэдральной формы в онионоподобную. Степень заполнения внутренней полости, как емкостная характеристика процесса, в данном случае выступает и в качестве фактора, определяющего движущую силу превращения. Однако вплоть до 1600°C атомная подвижность сравнительно невелика, вследствие чего наблюдаемые превращения в основном не выйдут за рамки отдельных наночастиц, остающихся в пределах исходного размерного диапазона 30–80 нм. По этой причине в исследованной области давлений и температур не наблюдается роста размеров ПНУ и, соответственно, размерно-зависимых фазовых превращений ПНУ. При этом не происходит и фазовых превращений ПНУ в наноалмаз или графит.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 09-03-00752 и # 08-05-00745) и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF, грант # RUE2-2894-TI-07).

1. В. В. Покропивный, А. Л. Ивановский, *Успехи химии* **77**, 899 (2008).
2. Q. Jiang and Z. P. Chen, *Carbon* **44**, 79 (2006).
3. R. D. Heidenreich, W. M. Hess, and L. L. Ban, *J. Appl. Cryst.* **1**, 1 (1968).
4. S. Iijima, *J. Cryst Growth*, **50**, 675 (1980).
5. D. Ugarte, *Carbon* **32**, 1245 (1994).
6. V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Yu. V. Butenko et al., *Chem. Phys. Lett.* **222**, 343 (1994).
7. S. Tomita, A. Burian, J. C. Dore et al., *Carbon* **40**, 1469 (2002).
8. R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek, K. Street et al., *Appl. Spectrosc.* **58**, 230 (2004).
9. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, *High Temp. – High Press.* **9**, 637 (1977).
10. D. I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **25**, 495 (1992).
11. F. Banhart and P. M. Ajayan, *Nature* **382**, 433 (1996).
12. A. S. Barnard, S. P. Russo, and I. K. Snook, *Phys. Rev. B* **68**, 073406 (2003).