

# Влияние примеси молекул CO на структурные и термодинамические свойства фуллерита C<sub>60</sub> в широкой области температур сорбции

В.В. Мелешко, И.В. Легченкова, Ю.Е. Стеценко, А.И. Прохвятилов

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: prokhvatilov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 20 октября 2015 г., опубликована онлайн 23 декабря 2015 г.

Рентгенографически исследовано влияние сорбции газа CO под давлением 30 атм в температурном интервале 150–600 °C на структурные характеристики поликристаллов и монокристаллов фуллерита C<sub>60</sub>. Изучена кинетика сорбции с помощью построения зависимости решеточного параметра от времени насыщения фуллерита молекулами CO. При температурах  $T_{\text{sorb}} > 300$  °C обнаружена диссоциация монооксида углерода, сопровождающаяся выпадением углеродного порошка и химическим взаимодействием атомарного кислорода с молекулами C<sub>60</sub>, CO и, возможно, с углеродным конденсатом. Эти процессы оказывают сильное влияние на структурные характеристики фуллерита, приводящие, в частности, к немонотонной зависимости параметра и объема решетки матрицы от температуры насыщения ее примесью. В области физической сорбции для двух режимов (150 и 250 °C) определены концентрации твердых растворов C<sub>60</sub>(CO)<sub>x</sub> поли- и монокристаллических образцов. Установлено линейное влияние примеси молекул CO на параметр решетки и температуру ориентационного перехода фуллерита C<sub>60</sub>.

Рентгенографічно досліджено вплив сорбції газу CO під тиском 30 атм у температурному інтервалі 150–600 °C на структурні характеристики полікристалів і монокристалів фуллериту C<sub>60</sub>. Вивчено кінетику сорбції за допомогою побудови залежності параметра ґратки від часу насичення фуллериту молекулами CO. При температурах  $T_{\text{sorb}} > 300$  °C виявлено дисоціацію монооксиду вуглецю, яка супроводжується випаданням вуглецевого порошку та хімічною взаємодією атомарного кисню з молекулами C<sub>60</sub>, CO і, можливо, з вуглецевим конденсатом. Ці процеси впливають на структурні характеристики фуллериту, що призводить, зокрема, до немонотонної залежності параметра та об'єму ґратки матриці від температури насичення її домішкою. В області фізичної сорбції для двох режимів (150 та 250 °C) визначено концентрації твердих розчинів C<sub>60</sub>(CO)<sub>x</sub> полі- та монокристалічних зразків. Встановлено лінійний вплив домішки молекул CO на параметр ґратки та температуру орієнтаційного переходу фуллериту C<sub>60</sub>.

PACS: 61.05.cp Рентгеновская дифракция;

71.20.Tx Фуллерены и смежные материалы; интеркалированные соединения.

Ключевые слова: фуллерит C<sub>60</sub>, рентгеновская дифрактометрия, интеркаляция фуллерита, кинетика адсорбции.

## Введение

Особенности молекулярной и кристаллической структуры фуллеренов позволяют целенаправленно проводить модификацию как самих молекул, так и образованных ими твердых фаз. Благодаря присутствию в структуре молекул C<sub>60</sub> двойных связей возможна их химическая модификация присоединением к этим связям групп

атомов или молекул и получение экзопроизводных фуллеренов. Заменой части атомов углерода на атомы других веществ или внедрением в полый каркас C<sub>60</sub> атомов или молекул могут быть получены, соответственно, гетерофуллерены и эндофуллерены. При повышенных температурах и давлениях в фуллерите формируются полимерные и сверхтвердые фазы [1–4]. В связи с наличием в кубической ГЦК решетке фуллерита C<sub>60</sub> до-

вольно больших октаэдрических и тетраэдрических пустот радиусом 2,08 и 1,13 Å соответственно, он является эффективным абсорбентом атомов, молекул и ионов. Заполнение этих пустот примесями определяет существование широкого спектра твердых растворов внедрения на базе кристаллической решетки фуллерита. Примеси оказывают заметное влияние на свойства матрицы и могут быть причиной расхождения физических характеристик фуллерита, полученных в разных работах. Это обстоятельство необходимо учитывать при постановке экспериментов и анализе их результатов, а также при создании и эксплуатации изделий из фуллерита или фуллеритосодержащих материалов.

Список наиболее значимых работ, посвященных исследованию твердых растворов фуллерита с простыми молекулярными веществами, к настоящему времени довольно велик. В большом количестве работ изучены твердые растворы фуллерита с кислородом  $C_{60}-O_2$  [5–29]. Несколько меньшее число исследований проведено на растворах  $C_{60}$  с атомами инертных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe [21,22,30–37], водородом  $C_{60}-H_2$  [38–43], азотом  $C_{60}-N_2$  [19,20,44–48], моноокисью углерода  $C_{60}-CO$  [49–55] и азота  $C_{60}-NO$  [56–58], метаном  $C_{60}-CH_4$  [55,59,60], кубаном  $C_{60}-C_8H_8$  [61–66], ацетиленом [67], дифторидом метана  $C_{60}-CH_2F_2$  [68] и др.

В результате проведенных исследований выявлено заметное влияние молекул примесей внедрения на термодинамические [45,54,69–74], оптические [5,11,16,20,29,50,56,58,75–78], электрические [6,79–82], структурные [34,37,44,83–86], пластические [87,88] свойства фуллерита  $C_{60}$ . В то же время остаются весьма слабо изученными непосредственно процессы сорбции в рассматриваемых бинарных системах. Имеются лишь краткие сведения о кинетике сорбции и диффузионных характеристиках в твердых растворах  $C_{60}$  с гелием [30,32], неоном [33,34], водородом [42,43], кислородом [84] и азотом [86]. Однако при изучении сорбции фуллеритом простых молекул в относительно широком интервале температур и давлений необходимо учитывать возможность перехода в системе процесса насыщения от физической к хемосорбции (наличие адсорбционного кроссовера) [85,86,89,90].

В настоящей работе методом рентгеновской порошковой дифрактометрии проведены исследования влияния монооксида углерода CO на структурные и термодинамические характеристики фуллерита  $C_{60}$  в процессе сорбции молекул при повышенных температуре и давлении. На основе анализа полученных зависимостей параметра решетки от времени интеркаляции были определены характерные времена заполнения молекулами CO октаэдрических пустот фуллерита  $C_{60}$  и проведена оценка диффузионных параметров. Кроме того, изучено влияние температуры сорбции на механизм насыщения и свойства матрицы фуллерита.

## Методика экспериментов

В экспериментах использовался поликристаллический порошок  $C_{60}$  чистотой не менее 99,95 % производства Sigma Aldrich, а также монокристаллы, выращенные из газовой фазы при переcondенсации  $C_{60}$  [91]. Монокристаллы имели вид тонких пластинок размером  $3 \times 4 \times 2$  мм. Кинетику процесса насыщения фуллерита  $C_{60}$  молекулами CO исследовали рентгеновским методом путем построения зависимостей параметра решетки от времени насыщения. Эксперименты проведены в  $Cu K\alpha$  излучении ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) на дифрактометре ДРОН-3. Рентгендифрактограммы образцов при комнатной температуре были получены на стандартной приставке ГП-15. При низких температурах исследования были проведены с помощью специального гелиевого криостата.

Для очистки от остаточных атмосферных газов образцы фуллерита до проведения сорбционных экспериментов предварительно двое суток выдерживались в динамическом вакууме  $10^{-3}$  мм Hg при температуре 250 °C. После отжига параметр ГЦК решетки  $C_{60}$  соответствовал значению, характерному для чистого фуллерита [92]. Это позволило сделать заключение о практически полной дегазации образцов. Затем, непосредственно перед насыщением молекулами CO, образец вновь подвергался дополнительной дегазации в течение 4 ч при температуре 300 °C в динамическом вакууме. Потом сорбционная камера заполнялась газом CO до давления 30 атм, и устанавливался температурный режим насыщения. Были проведены две серии экспериментов по изучению кинетики насыщения фуллерита  $C_{60}$  моноокисью углерода при температурах 150 и 250 °C. В каждой из серий экспериментов образец через определенные промежутки времени охлаждался до комнатной температуры, извлекался из камеры насыщения, и производилась съемка рентгеновских дифрактограмм. После этого образец помещали обратно в камеру насыщения, которая вновь заполнялась газом CO до 30 атм, и продолжалось насыщение  $C_{60}$  при заданной температуре. Время нахождения образцов при указанных операциях вне камеры насыщения не превышало 0,5 ч. Как показали специально поставленные эксперименты, при выдержках насыщенных CO образцов до 1 ч в обычных условиях не проявлялось влияние возможной десорбции на структурные характеристики  $C_{60}$ . Изменение параметра решетки фуллерита при насыщении и десорбции CO измерялось с погрешностью не более 0,02%, а интенсивности и полуширины рентгеновских отражений — 1–3%. Сорбция молекул CO монокристаллом  $C_{60}$  исследована только в первой серии экспериментов при 150 °C. Для предельно насыщенных поликристаллических образцов обеих серий исследовано влияние температуры сорбции вплоть до 600 °C.

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены относительно надежные сведения о кинетике сорбции молекул CO и ее влиянии на структурные характеристики матрицы C<sub>60</sub> в зависимости не только от времени, но и температуры насыщения. Для отдельных поликристаллических образцов было проведено также изучение температурных зависимостей параметра решетки фуллерита в области существования низко- и высокотемпературной фаз.

### Результаты и обсуждение

До настоящей работы кинетика сорбции монооксида углерода фуллеритом не исследовалась. Имелись только данные о влиянии больших концентраций (67 и 90%) заполнения молекулами CO октаэдрических пустот на структурные характеристики, фазовый переход, стеклованное состояние, теплоемкость и тепловое расширение C<sub>60</sub> [49–51, 54, 55]. При этом необходимо учитывать, что столь высокие величины насыщения удалось достигнуть при довольно высоких температурах и давлении газа CO (723 К, 200 МПа) по сравнению с использованными в настоящей работе.

Результаты исследований кинетики сорбции молекул CO порошком поликристаллического фуллерита C<sub>60</sub> при температурах 150 и 250 °C под давлением газа 30 атм представлены на рис. 1. Здесь же для сравнения приведены сорбционные кривые  $\Delta a(t)$  бинарных систем C<sub>60</sub>–O<sub>2</sub>, C<sub>60</sub>–H<sub>2</sub> и C<sub>60</sub>–N<sub>2</sub>. Полученная нами кривая кинетики насыщения монокристаллов C<sub>60</sub> молекулами CO при температуре  $T_{\text{sorb}} = 150$  °C и давлении 30 атм приведена на рис. 3. Исходная дифрактограмма одного из чистых монокристаллов, приведенная на рис. 2, свидетельствует о высоком качестве и хорошей огранке

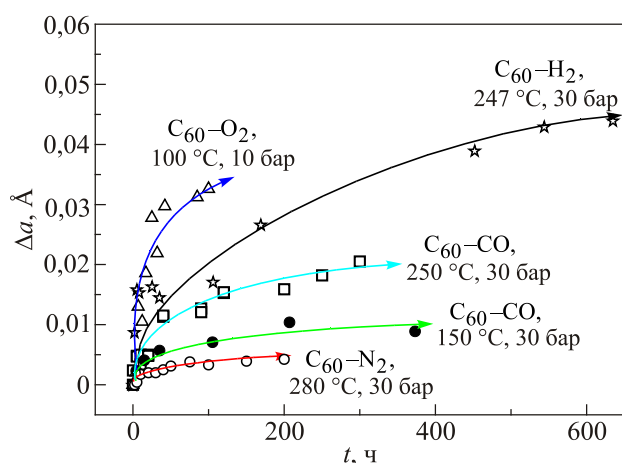


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Изменение параметра ГЦК решетки фуллерита C<sub>60</sub> в процессе заполнения межмолекулярных пустот монооксидом углерода CO под давлением  $P = 30$  атм и при температурах 150 °C (●) и 250 °C (□) в сравнении с кривыми сорбции водорода H<sub>2</sub> (☆) [85], кислорода O<sub>2</sub> (△) [84], азота N<sub>2</sub> (○) [86].

использованных в экспериментах монокристаллов C<sub>60</sub>, в которых плоскости плотной упаковки {111} параллельны большей поверхности монокристаллических пластинок.

При постановке задач настоящей работы, как и в [55], предполагалось, что влияние примеси гетерополярных молекул CO с большим квадрупольным моментом на свойства матрицы C<sub>60</sub> может быть значительным по сравнению с другими молекулярными примесями типа N<sub>2</sub>. Как следует из результатов исследований растворов с высокой концентрацией 67 и 90% CO [49–53, 55], такой взгляд имеет ряд подтверждений. Показано, что заполнение большей части октаэдрических пустот в решетке фуллерита заметно увеличивает ее параметр и объем, «размывает» и понижает температуру ориентационного упорядочения, почти полностью «гасит» влияние эффекта стеклования на структурные характеристики, увеличивает коэффициенты теплового расширения и др.

Как видно на рис. 1, кинетика интеркаляции CO в фуллерит C<sub>60</sub>, мониторинг которой проводился построением временных зависимостей параметра решетки растворов, также имеет отличительные особенности. В частности, предельные значения увеличения параметра решетки в обоих режимах сорбции ( $\Delta a = 0,0098$  Å при 150 °C и  $\Delta a = 0,0189$  Å при 250 °C) значительно больше, чем в системе C<sub>60</sub>–N<sub>2</sub>, где  $\Delta a = 0,0042$  Å при 280 °C [86]. В то время как, исходя из того факта, что молекулы CO по сравнению с N<sub>2</sub> обладают значительно большим квадрупольным моментом, можно было ожидать обратного эффекта из-за более сильного межмолекулярного C<sub>60</sub>–CO взаимодействия. С другой стороны, роль нецентрального взаимодействия в данных бинарных растворах должна быть ощутимой, по крайней мере, в низкотемпературной ориентационно упорядоченной фазе C<sub>60</sub> при  $T < 77$  К, где сильно затормаживается и практически прекращается вращение молекул CO [49–51]. В области же высоких температур, где примесные молекулы в октаэдрических пустотах почти свободно вращаются, при анализе их влияния на объем решетки матрицы более оправдано рассматривать только различие их молекулярных диаметров. Ван-дер-ваальсовские диаметры азота и CO, соответственно, равны  $\sigma(\text{N}_2) = 3,708$  Å и  $\sigma(\text{CO}) = 3,769$  Å [93]. Следовательно, при одинаковой степени заполнения примесью октаэдрических пустот C<sub>60</sub> различие объемов решетки рассматриваемых двух растворов будет напрямую коррелировать с размером свободных молекул интеркалянтов.

Не столь простой и очевидной представляется трактовка расхождения влияния примесей молекул водорода и кислорода, размеры которых  $\sigma(\text{H}_2) = 2,96$  Å и  $\sigma(\text{O}_2) = 3,46$  Å [93] значительно меньше CO, а увеличение объема решеток предельно насыщенных растворов равно  $\Delta a = 0,0282$  Å для C<sub>60</sub>–H<sub>2</sub> и  $\Delta a = 0,033$  Å для C<sub>60</sub>–O<sub>2</sub>, что существенно больше, чем для C<sub>60</sub>–CO

(рис. 1). Мы считаем, что наблюдаемый эффект не может быть объяснен только в рамках представлений образования твердых растворов внедрения согласно диффузионному механизму физической сорбции. Насыщение же  $C_{60}$  молекулами  $H_2$  и  $O_2$  в работах [84,85] проводилось вблизи температур перехода к химической сорбции. Поэтому не исключено, что наряду с физсорбцией имело место частичное прохождение хемосорбции, определившей величину и знак эффекта. В системе  $C_{60}-H_2$  возможен также дополнительный вклад вследствие частичного заполнения молекулами водорода тетраэдрических пустот, а также влияния внутрирешеточного отрицательного давления за счет тепловых колебаний молекул  $H_2$  в пустотах (динамический эффект). Такое явление отмечалось ранее [30,31] для растворов  $C_{60}-He$ .

Как было отмечено в [42], кривые кинетики сорбции поликристаллом и монокристаллом  $C_{60}$  одного и того же вещества часто не совпадают ввиду различия микроструктурного состояния образцов, определяющего диффузию интеркалянтов. Однако при сравнении сорбционных временных зависимостей структурных характеристик разных бинарных систем обычно наблюдается качественное их подобие друг другу.

В настоящей работе в близких условиях эксперимента проведено изучение сорбции молекул  $H_2$  и  $CO$  довольно совершенными монокристаллами и поликристаллическим порошком фуллерита  $C_{60}$ . Рентгеновская дифрактограмма одного из монокристаллов приведена на рис. 2. Из сравнения данных, приведенных на рис. 1 и рис. 3, следует, что временные зависимости  $\Delta a(t)$  при сорбции молекул  $H_2$  и  $CO$  монокристаллом и поликристаллом качественно подобны. Однако количественное расхождение характеристик сорбции поликристаллом и монокристаллом ощутимо и превосходит погрешность их измерений. Так, предельная величина изменения параметра решетки при сорбции водорода

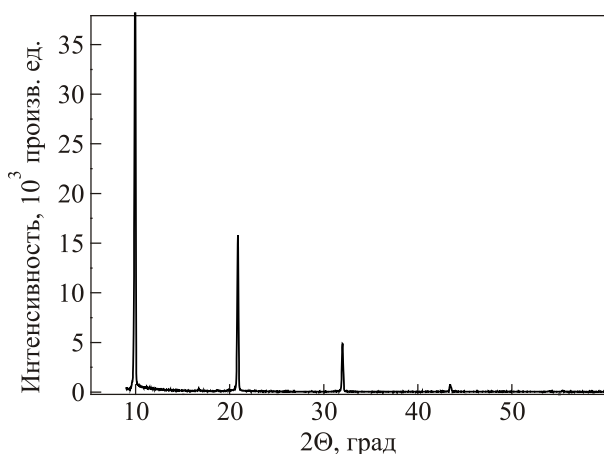


Рис. 2. Рентгенограмма монокристалла чистого  $C_{60}$  при температуре 293 К. Дифракция от семейства плоскостей  $\{111\}$  в  $Cu K\alpha$  излучении,  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ .

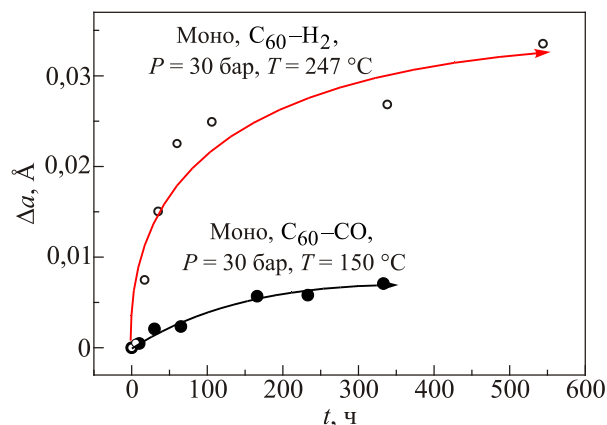


Рис. 3. Влияние сорбции молекул  $CO$  (●) и  $H_2$  (○) [42] на параметр решетки монокристаллов фуллерита  $C_{60}$  при температурах 150 и 247 °С. Давление газов при насыщении составляло 30 атм.

( $T_{\text{сорб}} = 247 \text{ °C}$ ) поликристаллом  $\Delta a = 0,0446 \text{ \AA}$  (рис. 1) заметно больше, чем монокристаллом  $\Delta a = 0,0322 \text{ \AA}$  (рис. 3). Аналогичная ситуация характерна и для насыщения поли- и монокристаллов  $C_{60}$  молекулами  $CO$ . При температуре сорбции 150 °С значения  $\Delta a$  соответственно равны 0,0098 Å для поликристаллов (рис. 1) и 0,0068 Å для монокристаллов (рис. 3). Высокая реакция поликристаллических порошковых образцов на заполнение примесью внедрения октаэдрических пустот обусловлена значительно большей, чем для монокристалла, развитостью поверхности соприкосновения фуллерита с газом примеси. Это обеспечивает в случае гранулированных образцов достижение, при практически одинаковых условиях эксперимента, большей концентрации примеси в пустотах вследствие меньшего диффузионного пути и характеристического времени интеркаляции. Отметим также, что при образовании твердых растворов на базе монокристалла  $C_{60}$  эффект значительно большего влияния на объем решетки матрицы молекул примеси  $H_2$  в сравнении с  $CO$  (рис. 3 и рис. 1) сохраняется, примерно, таким же, как и в случае поликристаллических образцов. Следовательно, гранулирование и дефектность образцов оказывают, по крайней мере, слабое влияние на физическую природу этого явления. Для поликристаллов обсуждение возможных причин этого проводилось нами выше.

Полученные в настоящей работе результаты, с учетом данных предыдущих исследований растворов внедрения  $C_{60}-CO$  [49–51,55], позволили нам проанализировать влияние на параметры решетки  $a$  и температуру ориентационного упорядочения  $T_c$  степени заполнения  $x\%$  молекулами  $CO$  октаэдрических пустот матрицы. Ранее при подробном исследовании твердых растворов  $C_{60}-Ne$  [33] была установлена линейная зависимость параметра решетки  $C_{60}$  от концентрации заполнения атомами  $Ne$  октаэдрических пустот. В дальнейшем было показано, что эта закономерность выполняется так-

же и для растворов C<sub>60</sub> с двухатомными молекулярными компонентами N<sub>2</sub> [44], O<sub>2</sub> [84] и CO [55]. На рис. 4 представлены значения параметров решетки предельно насыщенного твердого раствора C<sub>60</sub>(CO)<sub>x</sub> при различных температурах сорбции. Выполнение линейной зависимости  $a(x)$  (рис. 4) позволило оценить концентрацию занятости октаэдрических пустот молекулами CO. Видно, что при проведении сорбции при  $T_{\text{сорб}} = 150$  °C и давлении 30 атм, когда достигается предельное значение параметра решетки  $a = 14,171$  Å, занятость октоузлов в поликристаллическом фуллерите составляет  $x = 30\%$ , а в монокристаллах при  $a = 14,168$  Å — 24%. Для монокристаллов эта величина, естественно, не является конечным пределом. Она может быть повышена до наблюдаемой в поликристаллах при увеличении времени насыщения. Изучение кинетики сорбции CO фуллеритом при  $T_{\text{сорб}} = 250$  °C и давлении 30 атм проводили только на поликристаллических образцах. В этом случае наблюдалось увеличение параметра решетки C<sub>60</sub> до предельной величины  $a = 14,181$  Å. Это значение параметра практически в 2 раза больше, чем при более низкой температуре, и соответствует заполнению октоузлов молекулами CO равному  $x = 70\%$  (рис. 4).

Известно, что молекулярные примеси внедрения, вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия, приводят к заметному увеличению объема матрицы и понижению температуры ориентационного фазового перехода в фуллерите C<sub>60</sub>. В соответствии с проведенным в [55] анализом, примесь молекул CO линейно (в зависимости от концентрации) понижает температуры ориентационного перехода  $T_c$  и стеклования  $T_g$ . Этот результат был использован для оценки  $T_c$  для полученных нами равновесных растворов внедрения C<sub>60</sub>(CO)<sub>x</sub> при  $T_{\text{сорб}} = 150$  и 250 °C. Оказалось

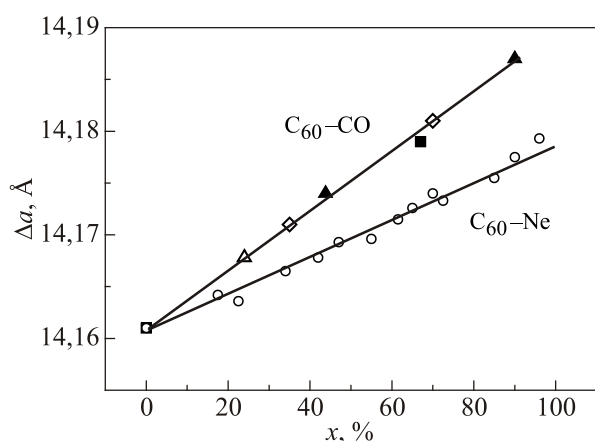


Рис. 4. Зависимость параметра кубической решетки фуллерита C<sub>60</sub> от заполнения октаэдрических пустот примесными молекулами CO ( $x$ , %): данные настоящей работы ( $\Delta$ ,  $\diamond$ ), результаты исследований [55] ( $\blacktriangle$ ) и [50] ( $\blacksquare$ ) соответственно. Полыми кружками ( $\circ$ ) приведены данные работы [33], полученные при сорбции атомов неона.

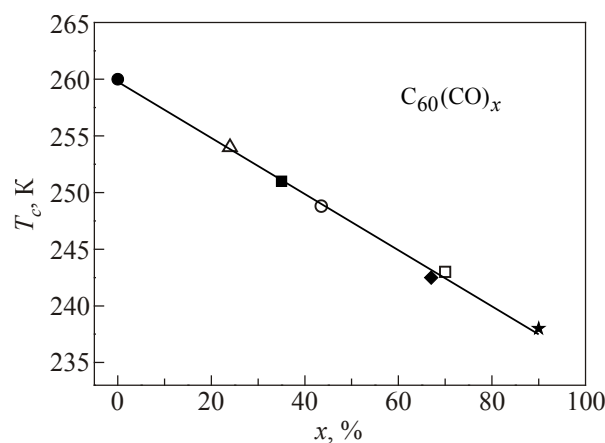


Рис. 5. Влияние примеси молекул CO ( $x$ , %) на температуру ориентационного фазового перехода  $T_c$  фуллерита C<sub>60</sub>: данные настоящей работы для поликристаллов ( $\blacksquare$ ,  $\square$ ) и монокристалла ( $\Delta$ ); открытый кружок ( $\circ$ ),  $\blackstar$  соответствуют результатам работы [55]; заполненный ромб ( $\blacklozenge$ ) — данные работы [50]; заполненный кружок ( $\bullet$ ) соответствует  $T_c$  чистого фуллерита C<sub>60</sub>.

(см. рис. 5), что ориентационное фазовое превращение должно происходить в первом случае при температуре 251 К и 243 К во втором случае. Если предположить, что линейная зависимость  $T_c(x)$  выполняется и для слегка недонасыщенного монокристалла, то в нем фазовый переход должен происходить при  $T_c = 254$  К (рис. 5).

На предельно насыщенных поликристаллических образцах, полученных при  $T_{\text{сорб}} = 150$  и 250 °C, в дальнейшем было исследовано влияние CO на структурные параметры C<sub>60</sub> при более высоких температурах сорбции. При этом кинетику сорбции не фиксировали, образцы выдерживались в камере насыщения при соответствующей температуре  $T_{\text{сорб}}$  и давлении газа 30 атм в течение 50 ч для первого и 10 ч второго режимов насыщения. Исходя из полученных ранее кинетических кривых сорбции (рис. 1) считалось, что этого времени достаточно для выхода процесса на насыщение при более высоких температурах. На рис. 6 приведены рентгенограммы растворов в порядке повышения температур сорбции. Видно, что при температурах сорбции выше 300 °C начинают происходить структурные изменения в матрице C<sub>60</sub> твердых растворов внедрения, сопровождающиеся общим понижением интенсивности дифракционной картины и ее полным исчезновением в области  $T_{\text{сорб}} > 500$  °C. Наблюдаемые изменения интенсивности дифракционной картины сопровождаются необычным изменением характера влияния температуры сорбции на объем решетки C<sub>60</sub>. Увеличение  $T_{\text{сорб}}$  до 300 °C приводит к интенсивному росту параметра решетки (рис. 5), но при более высоких температурах происходит сжатие объема матрицы до значения даже ниже исходного твердого раствора, полученного

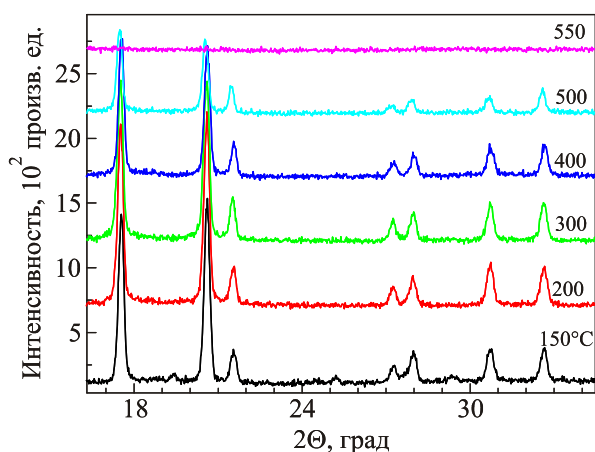


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Рентгеновские дифрактограммы равновесных растворов  $C_{60}$ -CO, полученных при различных температурах сорбции под давлением газа CO 30 атм.

в результате изучения кинетики сорбции при  $T_{\text{sorb}} = 150^\circ\text{C}$  (рис. 1).

Сжатие решетки фуллерита в области высоких температур сорбции сопровождается необычными явлениями: 1) быстрым падением давления газа CO в камере насыщения, не соответствующим его поглощению сорбентом; 2) выпадением на внутренней поверхности камеры тонкого слоя углеродной сажи. Эти факты свидетельствуют, по всей видимости, о диссоциации молекул монооксида углерода. В этом случае возникает вопрос — почему процесс распада молекул CO происходит при столь низких температурах  $T = 300\text{--}500^\circ\text{C}$ . Из литературных данных следует, что  $N_2$  и CO среди двухатомных молекул обладают максимальной энергией внутримолекулярной связи. Энтальпия диссоциации для них, соответственно, равна 945 и 1071 кДж/моль. При столь большой энергии диссоциации маловероятен процесс распада молекул CO в результате их тепловых столкновений в газе с указанной выше температурой  $300^\circ\text{C}$ . Согласно данным [94–96], атомизация молекул CO при низких температурах с ощутимой скоростью может происходить в присутствии твердотельных катализаторов типа железа, никеля, кобальта и других металлов. Эти катализаторы значительно понижают энтальпию и температуру распада монооксида углерода. В результате чего становится реально возможным проводить исследования этого процесса уже при  $T > 300^\circ\text{C}$ . В работе [97] была предложена следующая схема распада газообразного CO в присутствии кристаллического катализатора. В начале CO адсорбируется на активных центрах поверхности катализатора и происходит полная диссоциация молекулы. Затем атомы углерода мигрируют по поверхности катализатора и подпитывают рост зародышей кристалликов графита, островков графена и аморфного углерода. При этом часть атомов кислорода доокисляет в газе монооксид углерода до  $CO_2$ , а остальные атомы  $O^-$  химически

взаимодействуют с  $C_{60}$ , что приводит к образованию дефектных молекул  $C_{59}$ ,  $C_{58}$ , кластеров оксидов фуллерита  $C_{59}O_m$  ( $m = 0\text{--}2$ ),  $C_{58}O_n$  ( $n = 0\text{--}4$ ), димеров  $C_{120}O_{II}$  и др. [98,99]. Частичная, локальная полимеризация кристаллитов  $C_{60}$  при окислении атомарным кислородом должна значительно повлиять на физико-химические свойства матрицы. В частности, этот процесс по мере нарастания будет сопровождаться сжатием решетки [100], что и наблюдается в наших экспериментах при повышении температуры в области  $T_{\text{sorb}} > 300^\circ\text{C}$  (рис. 5).

При диффузии атомарного кислорода в фуллерите  $C_{60}$  и заполнении им октаэдрических и тетраэдрических пустот также происходят перечисленные выше процессы. При этом наиболее эффективное воздействие на решетку матрицы оказывают процессы образования молекул  $CO_2$  в части октаэдрических пустот, занятых на первом этапе физсорбции молекулами CO и доокисленных на втором этапе атомами  $O^-$ . На этом этапе происходит также образование молекул  $O_2$  в свободных тетраэдрических и октаэдрических пустотах при двойном их заполнении атомами кислорода. Динамическое и размерное воздействие примесных соединений на решетку матрицы может привести к сильному локальному увеличению ее объема и неоднородной деформации. Действительно, как следует из проведенных нами экспериментов (см. рис. 7), этот эффект реально присутствует при температурах выше  $500^\circ\text{C}$ .

В завершение анализа рассматриваемых явлений необходимо отметить следующее. Примесные молекулы CO,  $CO_2$ ,  $O_2$  в полостях кристаллической решетки фуллерита экранированы «инертными» атомами углерода от воздействия твердотельных активных центров катализаторов типа Fe, Ni, Co и их сплавов. Поэтому

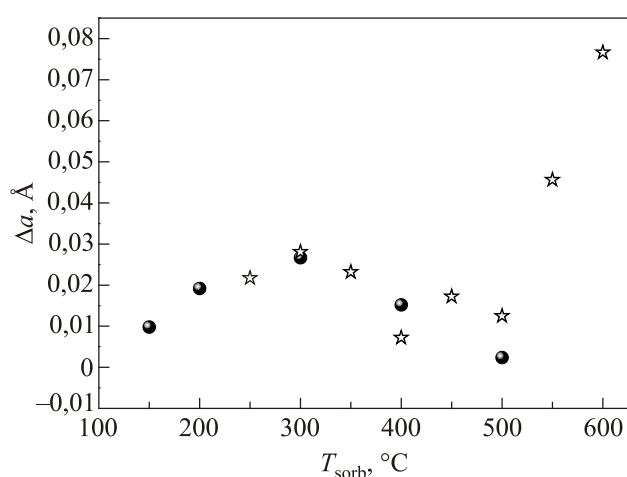


Рис. 7. Влияние температуры сорбции на параметр решетки поликристаллов  $C_{60}$  при их насыщении молекулами CO под давлением 30 атм. Результаты получены на образцах 2-х серий экспериментов, предельно насыщенных CO при  $150^\circ\text{C}$  (●) и  $250^\circ\text{C}$  (☆).

указанные молекулы остаются устойчивыми относительно диссоциации до самых высоких температур, и их влияние на кристаллическую решетку может привести к деструктуризации матрицы. Слои углерода, осаждающиеся на внутренней поверхности сорбционной камеры, изготовленной из нержавеющей стали, по мере увеличения их толщины будут ослаблять каталитическое влияние стенок камеры на диссоциацию молекул СО. Это в итоге может привести к затуханию процесса, повышению температуры диссоциации и, за счет свободных атомов кислорода, к росту концентрации устойчивых дефектов в виде вакансий и оксидов в плоских островках графита или графена. Результаты исследований углеродного конденсата, полученного в результате диссоциации молекул СО, будут вскоре опубликованы в отдельной статье.

Авторы выражают искреннюю признательность М.А. Стржемечному и А.В. Долбину за полезное обсуждение результатов работы, а также Н.Н. Гальцову за помощь в проведении отдельных экспериментов и Т.Ф. Лемзяковой за получение и химический анализ газа СО.

1. V. Blank, M. Popov, S. Buga, V. Davydov, V.N. Denisov, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin, V. Agafonov, R. Ceolin, H. Szwarc, and A. Rassat, *Phys. Lett. A* **188**, 281 (1994).
2. V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, G.A. Dubitsky, B. Mavrin, M.Yu. Popov, R.H. Bagramov, V.M. Prokhorov, S.A. Sulynov, B.A. Kulnitskiy, and Ye.V. Tatyatin, *Carbon* **36**, 665 (1998).
3. V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, K. Gogolinsky, and V. Reshetov, *Diamond and Related Materials* **7**, 427 (1998).
4. M. Popov, V. Mordkovich, S. Perfilov, A. Kirichenko, B. Kulnitskiy, I. Perezhogin, and V. Blank, *Carbon* **76**, 250 (2014).
5. S.J. Duclos, R.C. Haddon, S.H. Glarum, A.F. Habard, and K.B. Lyons, *Solid State Commun.* **80**, 481 (1991).
6. T. Arai, Y. Murakami, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Ashiba, and I. Ikemoto, *Solid State Commun.* **84**, 827 (1992).
7. R.A. Assink, J.E. Schirber, D. Loy, B. Morosin, and G.A. Carlson, *J. Mater. Res.* **7**, 2136 (1992).
8. R.A. Assink, J.E. Schirber, D. Loy, and B. Morosin, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **270**, 255 (1992).
9. P.C. Ekqlund, A.M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, Kai-An Wang, G.T. Hager, and J.M. Holder, *Mater. Sci. Eng. B* **19**, 154 (1993).
10. G.A. Samara, L.V. Hansen, R.A. Assink, B. Morosin, J.E. Schirber, and D. Loy, *Phys. Rev. B* **47**, 4756 (1993).
11. Z. Belahmer, P. Bernier, L. Firlej, J.M. Lambert, and M. Ribert, *Phys. Rev. B* **47**, 15980 (1993).
12. J.E. Schirber, R.A. Assink, G.A. Samara, B. Morosin, and D. Loy, *Phys. Rev. B* **51**, 15552 (1995).
13. P. Bernier, I. Luk'yanchuk, Z. Belahmer, M. Ribert, and L. Firlej, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **258**, 499 (1995).
14. S.A. Myers, R.A. Assink, J.E. Schirber, and D. Loy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **259**, 505 (1995).
15. M. Jaime and M. Nunez Reggueiro, *Appl. Phys. A* **60**, 289 (1995).
16. P. Bernier, L. Luk'yanchuk, Z. Belahmer, M. Ribert, and L. Firlej, *Phys. Rev. B* **53**, 7535 (1996).
17. А.Б. Шерман, Ю.А. Стоцкий, О.В. Шакин, *ФТТ* **38**, 1742 (1996).
18. M. Gu, T.B. Tang, C. Hu, and D. Feng, *Phys. Rev. B* **58**, 659 (1998).
19. B. Renker, H. Schober, M.T. Fernandez-Diaz, and R. Heid, *Phys. Rev.* **61**, 13960 (2000).
20. B. Renker, G. Roth, H. Schober, P. Nagel, R. Lortz, C. Meingast, D. Ernst, M.T. Fernandez-Diaz, and M. Koza, *Phys. Rev. B* **64**, 205417 (2001).
21. T.B. Tang and M. Gu, *ФТТ* **44**, 607 (2002).
22. M. Gu and T.B. Tang, *J. Appl. Phys.* **93**, 2486 (2003).
23. А.В. Долбин, Н.А. Винников, В.Г. Гаврилко, В.Б. Есельсон, В.Г. Манжеллий, *ФНТ* **33**, 618 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 465 (2007)].
24. K. Matsuishi, K. Tada, S. Onari, T. Arai, R.L. Meng, and C.W. Chu, *Philos. Mag. B* **70**, 795 (1994).
25. R. Tucko, G. Dabbagh, R.M. Fleming, R.C. Haddon, A.V. Makhua, and S.M. Zahurak, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991).
26. T. Itoh, S. Nitta, and S. Nonomura, *J. Chem. Phys. Solids* **58**, 1741 (1997).
27. M. Foley, C. Ton-That, and L. Kirkup, *Proc. 31<sup>st</sup> Annual Condence Matter and Materials Meeting* (2007).
28. W. Vogel, *Appl. Phys. A* **62**, 295 (1996).
29. Т.Л. Макарова, И.Б. Захарова, *Электронная структура фуллеренов и фуллеритов*, Наука, Санкт-Петербург (2001).
30. I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov, Yu.E. Stetsenko, M.A. Strzhemechny, K.A. Yagotintsev, A.A. Avdeenko, V.V. Eremenko, P.V. Zinoviev, V.N. Zoryansky, and N.B. Silaeva, *Fiz. Nizk. Temp.* **28**, 1320 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 942 (2002)].
31. Ю.Е. Стеценко, И.В. Легченкова, К.А. Яготинцев, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **29**, 597 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 445 (2003)].
32. К.А. Яготинцев, М.А. Стржемечный, Ю.Е. Стеценко, I.V. Legchenkova, and A.I. Prokhvatilov, *Physica B* **381**, 224 (2006).
33. B. Morosin, J.D. Jorgensen, S. Short, G.H. Kwei, and J.E. Schirber, *Phys. Rev. B* **53**, 1675 (1996).
34. И.В. Легченкова, А.И. Прохвятилов, Ю.Е. Стеценко, М.А. Стржемечный, К.А. Яготинцев, *ФНТ* **33**, 119 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 89 (2007)].
35. G.E. Gadd, S.J. Kennedy, S. Moricca, C.J. Howard, M.M. Elcombe, P.J. Evans, and M. James, *Phys. Rev. B* **55**, 14794 (1997).
36. G.E. Gadd, S. Moricca, S.J. Kennedy, M.M. Elcombe, P.J. Evans, M. Blackford, D. Cassidy, C.J. Howard, P. Prasad, J.V. Hanna, A. Burchwood, and D. Lavy, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1823 (1997).

37. A.I. Prokhvatilov, N.N. Galtsov, I.V. Legchenkova, M.A. Strzhemechny, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, B. Sundqvist, and N.A. Aksenova, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 585 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 445 (2005)].
38. S.A. FitsGerald, T. Yaldirin, L.J. Santodonato, D.A. Neuman, J.R.D. Copley, J.J. Rush, and F. Trouw, *Phys. Rev. B* **60**, 6439 (1999).
39. S.A. FitsGerald, S. Forth, and M. Rinkoski, *Phys. Rev. B* **65**, 6439 (2002).
40. S.A. FitsGerald, R. Hannachi, D. Sethna, M. Rinkoski, K.K. Sieber, and D.S. Sholl, *Phys. Rev. B* **71**, 6439 (2005).
41. B.P. Uberuaga, A.F. Voter, K. Ken Sieber, and D.S. Sholl, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 105901 (2005).
42. *Hydrogen as a Future Carrier*, A. Zuttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach (eds.), Wiley-VCH, Weinheim (2008).
43. K.A. Yagotintsev, Yu.E. Stetsenko, I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov, M.A. Strzhemechny, E. Schafner, and M. Zehetbauer, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 315 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 238 (2009)].
44. N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, G.N. Dolgova, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1159 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 881 (2007)].
45. V.G. Manzhelii, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 913 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 695 (2006)].
46. В.Н. Фокин, Ю.М. Шульга, Э.Э. Фокина, И.И. Коробов, А.Г. Бурлакова, Б.П. Тарасов, *Альтернативная энергетика и экология*, вып. 6(14), 20 (2004).
47. В.Н. Фокин, Ю.М. Шульга, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов, *Известия АН, сер. Хим.* **2**, 217 (2006).
48. А.А. Чаховский, И.И. Тимофеева, А.Б. Рагуля, А.И. Быков, Н.С. Аникина, В.А. Боголепов, *Proc. XI Intern. Confer. "Hydrogen Materials Science and Chem. of Carbon Nanomaterials, ICHM-2009, Yalta-Crimea-Ukraine, August 25-31 (2009)*, p. 588.
49. I. Holleman, G. von Helden, E.H.T. Olthof, P.J.M. van Bentum, R. Engeln, G.H. Nachttegaal, A.P.M. Kentgens, B.H. Meier, A. van der Avoird, and G. Meijr, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1138 (1997).
50. I. Holleman and G. von Helden, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4899 (1998); *Thesis Katholieke Universiteit Nijmegen* (1998), p. 126.
51. S. van Smaalen, R. Dinnebier, I. Holleman, G. von Helden, and G. Meijer, *Phys. Rev. B* **57**, 6321 (1998).
52. S. van Smaalen, R. Dinnebier, R. Millietich, M. Kunts, I. Holleman, G. von Helden, and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 283 (2000).
53. I. Holleman, P. Robyr, Arno P.M. Kentgens, B.H. Meier, and G. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 199 (1999).
54. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 592 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 470 (2008)].
55. Н.А. Аксенова, Н.Н. Гальцов, А.И. Прохвятилов, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 278 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 221 (2012)].
56. M. Gu, T.B. Tang, and D. Feng, *Phys. Rev. B* **66**, 073404 (2002).
57. M. Gu and T.B. Tang, *Fizika Tverdogo Tela* **44**, 610 (2002).
58. M. Gu and T.B. Tang, *J. Appl. Phys.* **93**, 2486 (2003).
59. B. Morosin, R.A. Assink, R.G. Dunn, T.M. Massis, and J.E. Scherber, *Phys. Rev. B* **56**, 13611 (1997).
60. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1401 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1068 (2007)].
61. G. Klupp, F. Borondics, E. Kovats, A. Pekker, G. Benyei, I. Jalsovszky, R. Hackl, S. Pekker, and K. Karmaras, *Vibrational spectra of C<sub>60</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>70</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> in the rotor-stator and polymer phases*, arXiv: 0707.0069v2 [cond-mat-sci] 19 Sept. 2007.
62. V. Zolyomi, J. Koltai, J. Kurti, and S. Pekker, *Phys. Rev. B* **78**, 115405 (2008).
63. G. Bortel, G. Faigel, E. Kovats, G. Oszlanyi, and S. Pekker, *Phys. Status Solidi B* **243**, 2999 (2006).
64. E. Kovats, G. Klupp, E. Jakab, A. Pekker, K. Karmaras, I. Jalsovszky, and S. Pekker, *Phys. Status Solidi B* **243**, 2985 (2006).
65. K. Thirunavukkuarasu, C.A. Kuntscher, B.J. Nagy, I. Jalsovszky, G. Klupp, K. Karmaras, E. Kovats, and S. Pekker, *J. Phys. Chem. C* **112**, 17525 (2008).
66. V.B. Verberck, B. Heresanu, V. Re, S. Rouzi, J. Cambedouzo, P. Launois, E. Kovts, S. Pekker, G.A. Vliegthart, K.H. Michel, and G. Gompfer, *Nanotubes and Carbon Nanostruct.* **16**, 293 (2008).
67. Yu.M. Shulga, V.M. Martunenko, S.A. Baskakov, A.N. Trukhanenok, E.M. Anokhin, A.V. Maksimych, S.S. Khasanov, K.G. Belay, C.A. Weatherford, and G.L. Gutsev, *Chem. Phys. Lett.* **483**, 115 (2009).
68. Yu.M. Shulga, V.M. Martynenko, S.A. Baskakov, G.V. Shilov, A.N. Trukhanenok, and A.F. Shestakov, *Phys. Status Solidi B* **247**, 12 (2009).
69. A.M. Gurevich, A.V. Terekhov, D.S. Kondrashev, A.V. Dolbin, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 1275 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 967 (2006)].
70. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, G.E. Gadd, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 324 (2003)].
71. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, D. Cassidy, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 565 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 429 (2005)].
72. N.A. Vinnikov, V.G. Gavrilko, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 618 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 465 (2007)].
73. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1401 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1068 (2007)].
74. A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, V.G. Gavrilko, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and



- B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 299 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 226 (2009)].
75. B. Renker and H. Schober, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1729 (1999).
76. K. Ichimura, K. Imaeda, and H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, No. 3, 196 (2000).
77. П.В. Зиновьев, В.Н. Зорянский, Н.Б. Силаева, *ФНТ* **34**, 609 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 484 (2008)].
78. P.V. Zinoviev, V.N. Zoryansky, N.B. Silaeva, Yu.E. Stetsenko, M.A. Strzhemechny, and K.A. Yagotintsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 923 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 732 (2012)].
79. E.A. Katz, D. Faiman, K. Iakoubovskii, A. Isakina, K.A. Yagotintsev, M.A. Strzhemechny, and I. Balberg, *J. Appl. Phys.* **93**, 3401 (2003).
80. A. Katz, D. Faiman, S. M. Tuladhar, S. Shtutina, N. Froumin, M. Polak, and Y. Strzhemechny, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **75**, 421 (2003).
81. E.A. Katz, D. Faiman, S.M. Tuladhar, S. Shtutina, N. Froumin, and M. Polak, *ФТТ* **44**, 473 (2002).
82. M. Kaizer, W.K. Maser, H.J. Byrne, A. Mattelbach, and S. Roth, *Solid State Commun.* **87**, 281 (1993).
83. G. Bortel, G. Faigel, É. Kováts, G. Oszlányi, and S. Pekker, *Phys. Status Solidi B* **243**, 2999 (2006).
84. К.А. Яготинцев, Ю.Е. Стеценко, Н.Н. Гальцов, И.В. Легченкова, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **36**, 335 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 266 (2010)].
85. К.А. Яготинцев, И.В. Легченкова, Ю.Е. Стеценко, П.В. Зиновьев, В.Н. Зорянский, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **38**, 1202 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 952 (2012)].
86. И.В. Легченкова, К.А. Яготинцев, Н.Н. Гальцов, В.В. Мелешко, Ю.Е. Стеценко, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **40**, 881 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 685 (2014)].
87. Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Ю.Е. Стеценко, К.А. Яготинцев, М.А. Стржемечный, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Осипьян, А.Н. Изотов, Н.С. Сидоров, *ФНТ* **34**, 86 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 69 (2008)].
88. L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, V.D. Natsik, D. Cassidi, G.E. Gadd, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 596 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 454 (2005)].
89. А.В. Елецкий, *УФН* **174**, 1191 (2004).
90. Ю.С. Нечаев, *УФН* **176**, 581 (2006).
91. С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, А.Н. Изотов, Р.К. Николаев, Ю.А. Осипьян, Н.С. Сидоров, *ФТТ* **47**, 865 (2005).
92. Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **25**, 964 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 724 (1999)].
93. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, I.Ya. Minchina, and L.D. Yantsevich, *Binary Solutions of Cryocrystals (Handbook)*, Begell House, Inc, New York-Wallingford (UK) (1996), p. 236.
94. Г.И. Чуфаров, *Изв. АН СССР, ОНТ*, №6, 883 (1946).
95. Н.Ф. Колесник, *Докл. АН УССР, Серия А*, №1, 75 (1987).
96. N.F. Kolesnik and G.R. St. Pierre, *Met. Trans.*, №11B, 285 (1986).
97. P.L. Walker, J.F. Rakszawski, and J.R. Imperial, *J. Phys. Chem.* **63**, 140 (1959).
98. Ю.М. Шульга, В.М. Мартыненко, А.Н. Труханенко, Е.С. Лескова, В.Н. Василец, Д.В. Щур, Г.Л. Гуцев, *Труды 11-ой Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», Ялта, Крым, Украина 25–31 августа 2009 г.* (2009), с. 414.
99. Ю.М. Шульга, *Труды 11-ой Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», Ялта, Крым, Украина 25–31 августа 2009 г.* (2009), с. 332.
100. А.П. Isakina, S.V. Lubenets, V.D. Natsik, A.I. Prokhvatilov, M.A. Strzhemechny, L.S. Fomenko, N.A. Akseanova, and A.V. Soldatov, *Fiz. Nizk. Temp.* **24**, 1192 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 896 (1998)].

### CO molecular impurity influence on fullerite C<sub>60</sub> structural and thermodynamical properties in a wide range of sorption temperatures

V.V. Meleshko, I.V. Legchenkova, Y.E. Stetsenko, and A.I. Prokhvatilov

The influence of CO sorption at pressure  $P = 30$  atm in temperature range 150–600 °C on fullerite C<sub>60</sub> structural and thermodynamical properties researched by powder x-ray diffraction methods. Sorption kinetics investigated by construction of C<sub>60</sub> lattice parameter dependences of CO molecules sorption time. At temperature  $T > 300$  °C CO molecules dissociation detected, which accompanied by carbonic powder precipitation and chemical interaction of atomic oxygen with C<sub>60</sub> molecules, with CO and, probably, with carbonic condensate. These processes have a strong influence on fullerite's C<sub>60</sub> structural characteristics, that leads, particularly, to nonmonotonic lattice parameter and volume of matrix dependences from the impurity sorption temperature. At the physical sorption area a solid solutions concentrations established for C<sub>60</sub>(CO)<sub>x</sub> poly- and monocrystalline samples at two sorption regimes (150 and 250 °C). The character of CO molecules influence on lattice parameter and orientational transition temperature of fullerite C<sub>60</sub> defined to be linear.

PACS: 61.05.cp X-ray diffraction;  
71.20.Tx Fullerenes and related materials; intercalation compounds.

Keywords: fullerite C<sub>60</sub>, x-ray diffractometry, intercalation of fullerite, sorption kinetic.