

09,17

Взаимодействие гидрида фуллерита $C_{60}H_{42}$ с воздухом

© А.В. Баженов¹, И.О. Башкин¹, М.Ю. Максимук¹, Т.Н. Фурсова¹,
Л.В. Зорина¹, А.П. Моравский²

¹ Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

² MER Corporation,
South Kolb Road, Tucson, USA

E-mail: bazhenov@issp.ac.ru, fursova@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 11 августа 2014 г.)

Измерены спектры пропускания и спектры комбинационного рассеяния света образцов $C_{60}H_{42}$, синтезированных при высоком давлении водорода и хранившихся в различных условиях. Установлено, что вследствие взаимодействия соединения с воздухом часть связей $C_{60}-H$ заменяется химическими связями $C_{60}-O-H$. Экспериментально показано, что наблюдаемые изменения колебательных и электронных свойств $C_{60}H_{42}$ обусловлены взаимодействием соединения как с кислородом воздуха, так и с парами воды. Скорость окисления исследованных образцов существенно меньше значения, опубликованного ранее для окисления $C_{60}H_{36}$, полученного восстановлением растворенного в различных растворителях фуллерена C_{60} с помощью Zn/HCl . Это объясняется тем, что частицы продукта гидрирования при высоком давлении водорода являются поликристаллами относительно крупных размеров в отличие от гидридов фуллерена, синтезированных методом восстановления C_{60} с помощью Zn/HCl .

Работа выполнена при поддержке гранта № НШ-6453.2012.2 „Инженерия дефектов в кристаллических и наноструктурных материалах“, программы РАН „Физика элементарных частиц, фундаментальная ядерная физика и ядерные технологии“ и программы Президиума РАН „Квантовые свойства конденсированных сред“.

1. Введение

Ранее сообщалось [1], что $C_{60}H_{36}$, синтезированный методом восстановления C_{60} с помощью Zn/HCl , химически неустойчив на воздухе. По более поздним данным [2], в результате взаимодействия с воздухом белый цвет $C_{60}H_{36}$, синтезированного в различных растворителях, изменяется на оранжевый, а полное окисление происходит менее чем за 1 h. Воздействие света существенно увеличивает скорость окисления.

Для различных состояний фуллерена в литературе использовали термины fullerene, fullerite, fullerride, fullerrane. Последний относится к гидрированному фуллерену. В данной работе для обозначения гидрированного фуллерита мы предпочитаем использовать термин „гидрофуллерит“.

Мы синтезировали гидрофуллериты $C_{60}H_x$ с содержанием водорода от $x = 36$ до 60 [3] путем реакции C_{60} с молекулярным водородом под высоким давлением. Обнаружили, что после извлечения на воздух их оптические свойства с течением времени изменяются примерно с одной скоростью независимо от x . Однако скорость изменения свойств оказалась чрезвычайно малой по сравнению с известными данными [2]. Для выяснения причины этих различий мы ограничились детальным изучением одного типа гидрофуллерита, $C_{60}H_x$ с содержанием водорода $x \cong 42$. Сделана попытка также понять, что является причиной изменения свойств гидридов $C_{60}H_x$ на воздухе — кислород или пары воды.

2. Методика эксперимента

Фуллерит C_{60} гидрировали при давлении водорода 30 ± 3 kbar и температуре $450^\circ C$ в течение 10 h. Исходными материалами служили C_{60} чистотой 99.99%, после вакуумной сублимации на заключительной стадии очистки C_{60} имел вид россыпи мелких монокристаллов и был термически неустойчивым под давлением AlH_3 . Водород выделялся при распаде AlH_3 под давлением и просачивался сквозь палладиевую фольгу, разделявшую таблетки AlH_3 и C_{60} . Подробнее эта методика изложена в [4]. Полученный продукт был хрупким, легко ломался и после извлечения из реакционной ампулы имел вид белого порошка, наиболее крупные частицы которого достигали миллиметровых размеров и были прозрачными. Содержание водорода в образцах определяли методом сжигания в токе кислорода и взвешивания образующихся CO_2 и H_2O . В четырех тестах получено значение $x = 41.7 \pm 1.0$.

Для измерения ИК-спектров пропускания порошкообразных образцов их равномерно распределяли пластмассовой лопаточкой на подложке из KBr или CaF_2 . Спектры пропускания $T(\nu)$ измеряли при комнатной температуре в спектральном диапазоне $600-5000$ cm^{-1} с помощью ИК-микроскопа Фурье-спектрометра с пространственным разрешением $80 \mu m$. Затем вычисляли оптическую плотность D по формуле $D = -\ln T$. Из этих спектров вычитали монотонную базовую линию, определяемую отражением и рассеянием света. Для измерения ИК-спектра пропускания воды ее помещали

между пластинами CaF_2 с зазором между пластинами около $5\ \mu\text{m}$ и регистрировали спектры в области оптической прозрачности CaF_2 , $\nu > 800\ \text{cm}^{-1}$.

Для измерения спектров пропускания в видимой области спектра мы растворяли образцы в толуоле и измеряли спектры оптического пропускания тонкого слоя порошка, осевшего на стенках кюветы после испарения из нее толуола. Кювету помещали под объектив микроскопа и снизу подсвечивали лампой накаливания. Изображение из фокальной плоскости микроскопа с помощью системы зеркал фокусировалось на щель призмного спектрографа. Относительное отверстие спектрографа составляло 1:3, его дисперсия менялась от $24\ \text{nm/mm}$ в синей области до $110\ \text{nm/mm}$ в красной.

Как в видимой области спектра, так и в ИК-диапазоне мы получали не истинное пропускание, а комбинацию пропускания и рассеяния света. Поэтому мы интересовались лишь качественными различиями свойств образцов.

Комбинационное рассеяние (КР) измеряли на спектрометре Dilor Microdil в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре. Образец помещали в фокальную плоскость микроскопа, туда же в пятно диаметром $\sim 5\ \mu\text{m}$ фокусировали непрерывное излучение He-Ne лазера (длина волны $632.8\ \text{nm}$, мощность $1\ \text{mW}$). Характерное время измерения одного спектра составляло 1 h. Волновое число было известно с точностью $\pm 2\ \text{cm}^{-1}$, спектральное разрешение — $7\ \text{cm}^{-1}$.

Рентгеноструктурные измерения проводили на дифрактометре Siemens D 500 с CuK_α -излучением. В качестве репера на образец $\text{C}_{60}\text{H}_{42}$ наносили малое количество Al пудры.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены ИК-спектры оптической плотности: спектр 1 соответствует исходному образцу $\text{C}_{60}\text{H}_{42}$, имевшему белый цвет, 2 — образцу, пожелтевшему после 6 месяцев пребывания на открытом воздухе. Спектры 1 и 2 нормированы таким образом, чтобы линии в диапазоне $1100\text{--}1500\ \text{cm}^{-1}$ имели примерно одинаковую интенсивность. Видно, что окрашивание образцов сопровождается появлением широкой интенсивной полосы поглощения с максимумом около $3400\ \text{cm}^{-1}$ и линий 1700 и $1010\ \text{cm}^{-1}$ (отмечены на рис. 1 стрелками). Область разрыва от 1900 до $2700\ \text{cm}^{-1}$ не содержит линий поглощения.

Для сравнения мы наблюдали появление линий поглощения 3400 , $1705\ \text{cm}^{-1}$ в спектре гидрированных углеродных нанотрубок, находившихся на воздухе в течение нескольких месяцев. В исходных негидрированных нанотрубках, хранившихся в тех же условиях, эти линии не появлялись. После отжига гидрированных нанотрубок при 120°C в вакууме около $10^{-4}\ \text{Pa}$ в течение 1 h линии поглощения 3400 и $1705\ \text{cm}^{-1}$ исчезли. Это свидетельствовало о том, что гидрированные углеродные

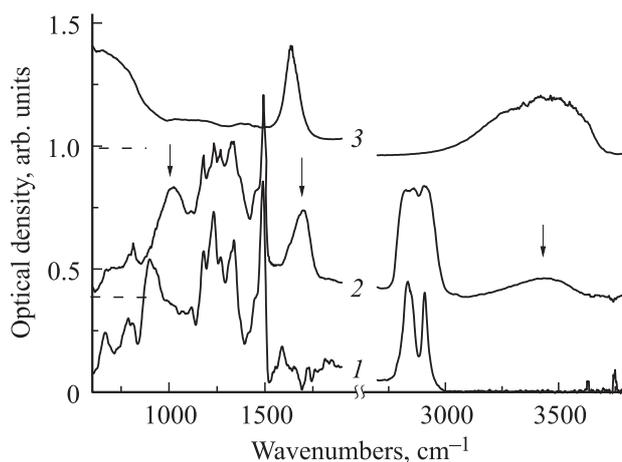


Рис. 1. Спектры оптической плотности $\text{C}_{60}\text{H}_{42}$: 1 — исходный образец, 2 — образец после 6 месяцев хранения на открытом воздухе, 3 — спектр оптической плотности пленки H_2O толщиной $\approx 5\ \mu\text{m}$. Для спектров 2 и 3 нулевые значения оси ординат показаны горизонтальным пунктиром.

нанотрубки просто адсорбируют воду, не образуя новых химических связей.

Предположив, что вода адсорбируется и в гидрофуллерите $\text{C}_{60}\text{H}_{42}$, мы попытались удалить ее термическим отжигом в вакууме. Однако отжиг при 120°C в течение 1 h не привел к изменению спектров. Линии поглощения 3400 и $1705\ \text{cm}^{-1}$ не исчезли и при последующем отжиге при 200°C в течение 2 h. Более того, желтые до отжигов образцы приобрели бурый цвет, и интенсивности линий 3400 , 1700 и $1010\ \text{cm}^{-1}$ возросли. Этот результат указывает на то, что в случае гидрофуллерита происходит не физическая сорбция воды, а образование химических связей $\text{C}_{60}\text{--O--H}$.

Сравнение спектра поглощения воды (спектр 3 на рис. 1) со спектром $\text{C}_{60}\text{H}_{42}$, хранившегося на воздухе в течение полугода (спектр 2 на рис. 1), показывает, что в обоих спектрах присутствует линия поглощения $3400\ \text{cm}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями O—H-связей. Ее полуширина, $150\ \text{cm}^{-1}$, несколько меньше в образце, чем $200\text{--}250\ \text{cm}^{-1}$ в воде. Линия $1700\ \text{cm}^{-1}$ относится к деформационным колебаниям O—H-связей. Аналогичная линия в воде располагается около $1635\ \text{cm}^{-1}$. В спектре воды присутствует интенсивная широкая полоса (спектр 3 на рис. 1) с максимумом около $600\ \text{cm}^{-1}$, которую соотносят с либрационными колебаниями молекул воды [5]. Либрационные колебания являются различными видами движений молекул воды друг относительно друга. В спектре гидрофуллерита, в котором появились C—O—H-связи в результате хранения на воздухе, линия либрационных колебаний воды отсутствует, т.е. в нашем образце скопления молекул воды нет. Кроме того, при хранении $\text{C}_{60}\text{H}_{42}$ на воздухе в его спектре появилась линия поглощения $1010\ \text{cm}^{-1}$. По нашему мнению, она соответствует валентному колебанию OH-группы относительно C_{60} .

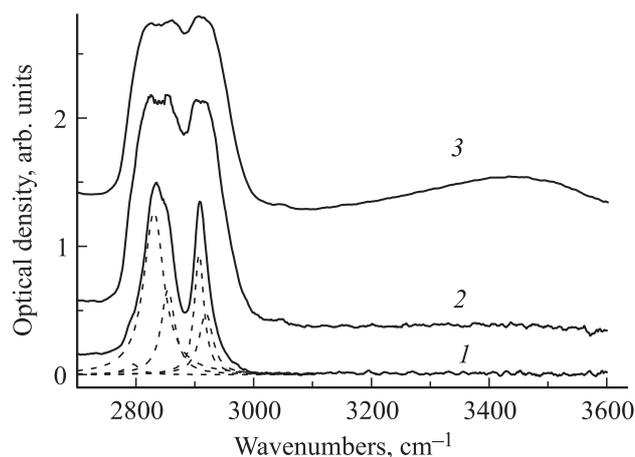


Рис. 2. Спектры оптической плотности $C_{60}H_{42}$: 1 — исходный образец, 2 — образец с пожелтевшей поверхностью, хранившийся в эксикаторе в течение 1 года, 3 — образец после 6 месяцев хранения на открытом воздухе.

В пользу такого отнесения свидетельствует, например, спектр метанола [6].

На рис. 2 показана область валентных С–Н- и О–Н-колебаний в спектрах ИК-поглощения исходных образцов (спектр 1) и образцов, которые около года лежали в эксикаторе и пожелтели с поверхности (спектр 2). Спектр 3 измерен на образце, пожелтевшем после 6 месяцев хранения $C_{60}H_{42}$ на открытом воздухе.

Существенно, что после растирания в агатовой ступке пожелтевшие образцы превратились в белый порошок. Таким образом, их основной объем не прореагировал с воздухом. Скорость распространения этой реакции в глубь образца мы можем визуальнo оценить как $2\ \mu\text{m}$ за год.

Линии С–Н-колебаний в спектре 1 относительно узкие, они хорошо аппроксимируются пятью лоренцианами (на рис. 2 показаны пунктиром). Их максимумы и полуширины (последние указаны в скобках) равны 2791 (11), 2831 (40), 2855 (25), 2908 (20), 2918 (30) cm^{-1} .

Желтение поверхности привело лишь к уширению линий и изменению интенсивностей их компонент (спектр 2 на рис. 2). В спектрах хранившихся в эксикаторе образцов мы не обнаружили новых линий поглощения либо исчезновения линий, характерных для исходного $C_{60}H_{42}$. Линия поглощения $3400\ \text{cm}^{-1}$, соответствующая О–Н-колебаниям, отсутствует в спектре 2, в отличие от спектра 3, соответствующего образцу, хранившемуся на воздухе в течение 6 месяцев. Несмотря на то что О–Н-колебания не проявились в спектре 2 рис. 2, $C_{60}H_{42}$ окисляется и в сухом воздухе (силикагель эксикатора поглощает пары воды), о чем свидетельствует их желтый цвет. Но окисление более эффективно на воздухе вследствие наличия паров воды (спектр 3 на рис. 2).

Спектры КР (рис. 3) изменяются существенно сильнее ИК-спектров. После хранения образца $C_{60}H_{42}$ на воздухе

в течение 1 месяца цвет его остался белым, но интенсивность пьедестала, на фоне которого наблюдаются линии молекулярных колебаний (см. вставку на рис. 3), выросла на порядок величины. После 6 месяцев интенсивность пьедестала возросла еще на порядок величины, и на его фоне уже не удалось зарегистрировать колебания С–Н-связей. Как и в ИК-спектрах, линии КР, соответствующие валентным С–Н-колебаниям, уширяются со временем хранения образца на воздухе. Через месяц хранения это уширение составило примерно 30%.

Несомненно, причиной возрастания интенсивности пьедестала является люминесценция, на фоне которой измеряется спектр КР. Необходимым условием появления люминесценции является появление электронных переходов, в область которых попадает излучение от возбуждающего лазера (в нашем случае He–Ne лазер с $\lambda = 632.8\ \text{nm}$). Поэтому мы измерили спектры пропускания света (T) в видимом диапазоне. На рис. 4 они представлены в виде спектров оптической плотности $D = -\ln T$. В отличие от спектра фуллерита C_{60} (см., например, [7]), исходный образец $C_{60}H_{42}$ прозрачен в этом спектральном диапазоне (спектр 1 на рис. 4). Это согласуется с результатами работы [2], в которой было показано, что в видимом диапазоне в спектре $C_{60}H_{36}$ полностью исчезают линии поглощения, характерные для спектра C_{60} . Остается только линия поглощения $217\ \text{nm}$, хвост которой распространяется в видимый диапазон спектра. Отсутствие поглощения в исходных $C_{60}H_{36}$ и исследовавшихся нами образцах в $C_{60}H_{42}$ мы связываем с заполнением нижних незаполненных молекулярных орбиталей (LUMO) в результате частичного

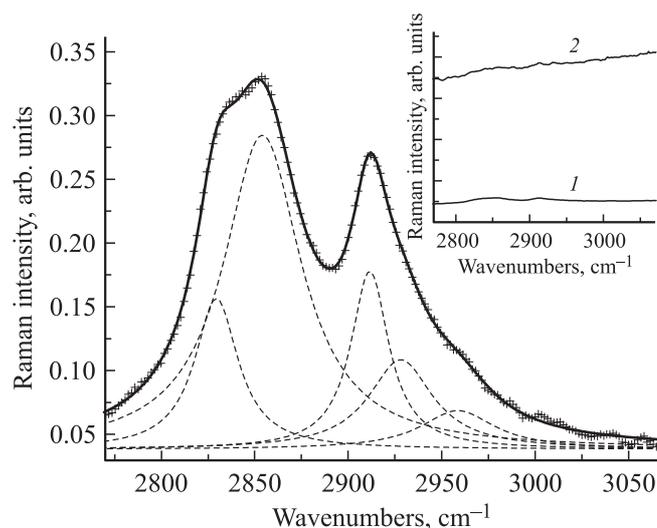


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния (КР) света: крестики — спектр исходного $C_{60}H_{42}$ в области валентных колебаний С–Н-связей. Сплошная линия — результат подгонки этого спектра пятью лоренцианами (пунктирные линии). На вставке показаны спектры КР вместе с люминесценцией для исходного (спектр 1) и хранившегося в течение месяца на воздухе образцов (спектр 2).

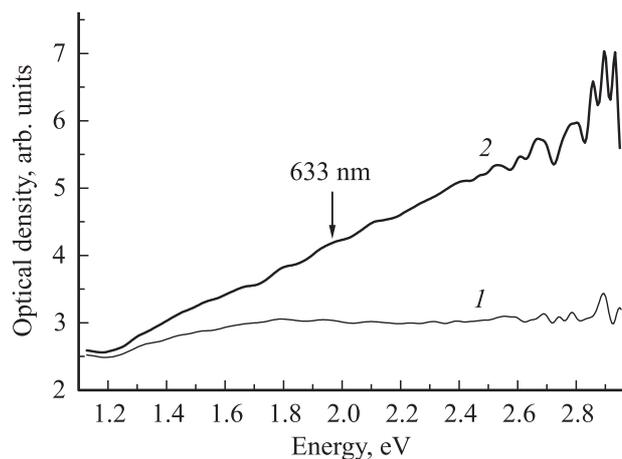


Рис. 4. Спектры пропускания $C_{60}H_{42}$ в видимом диапазоне спектра. Сплошная линия 1 — свежий образец, 2 — образец после 1 года хранения на открытом воздухе.

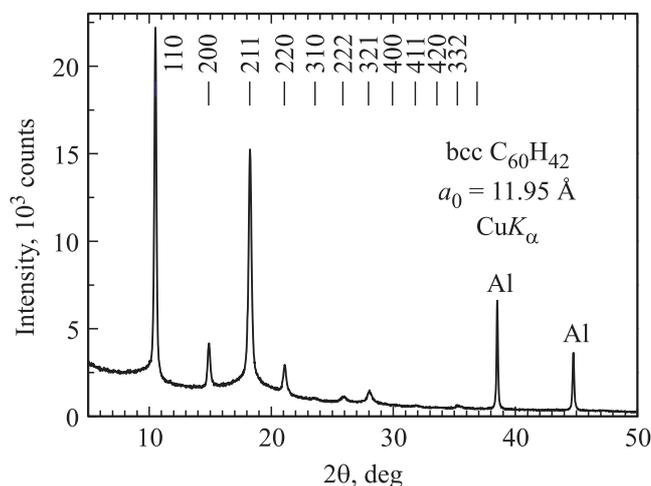


Рис. 5. Дифрактограмма $C_{60}H_{42}$ с реперными рефлексами Al пудры. CuK_{α} -излучение. Нанесена также штрих-диаграмма ОЦК решетки с параметром ячейки $a_0 = 11.95 \text{ \AA}$.

переноса электронов с водорода на C_{60} . Взаимодействие $C_{60}H_{42}$ с атмосферным воздухом приводит к появлению бесструктурного поглощения, монотонно возрастающего с увеличением энергии фотонов (спектр 2 на рис. 4). Именно это поглощение и обуславливает изменение белого цвета образцов $C_{60}H_{42}$ на желтый при хранении на воздухе, а также обеспечивает люминесценцию этих образцов в спектрах КР. Интенсивность люминесценции коррелирует с прореагировавшей долей образца.

Сравнивая спектры рис. 2 образцов $C_{60}H_x$, хранившихся на воздухе и в эксикаторе, мы предположили, что изменения их свойств являются следствием реакции образцов как с кислородом воздуха, так и с парами воды. Для проверки предположения мы разделили исходный образец на две части. Одну часть поместили в дистиллированную воду, а другую оставили на воздухе. В таких условиях образцы выдержали при

комнатной температуре в течение 1 месяца. В результате обе части образца остались белыми. Однако измерение спектра КР показало, что отношение интегральной интенсивности колебаний C–H к уровню пьедестала I/I_{bg} уменьшилось в 5 раз ($\pm 10\%$) в обоих образцах из-за возрастания люминесценции примерно на порядок величины. Скорость „старения“ образца, помещенного в воду ($I/I_{bg} = 4.6 \pm 0.4$), оказалась немного меньше, чем у образца, находившегося на воздухе ($I/I_{bg} = 4.9 \pm 0.3$), но разница не превышала ошибки измерений.

Известно, что свойства воды отличаются от свойств ее пара. При комнатной температуре молекулы воды объединены в кластеры водородными связями; кроме того имеется небольшая концентрация диссоциировавших молекул, ионы H^+ и OH^- . В парах воды мы имеем отдельные молекулы H_2O и совсем малые кластеры. Именно поэтому ИК-спектр воды показывает широкую бесструктурную линию, соответствующую O–H-колебаниям, в отличие от набора узких линий водяного пара. Опыт с помещенным в воду образцом показал, что изменения свойств $C_{60}H_{42}$ на воздухе происходят вследствие поверхностной адсорбции и диффузии в глубь частиц $C_{60}H_{42}$ молекул как кислорода, так и воды. Диффундирующие молекулы вступают в химическую реакцию с молекулами гидрофуллерита. Скорость диффузии молекул внутрь исследованных нами образцов весьма низка.

Дифрактограмма $C_{60}H_{42}$ (рис. 5) индицируется в рамках объемноцентрированной кубической решетки молекул C_{60} . Поскольку на интенсивность, а следовательно, на положение и форму рефлексов влияет форм-фактор каркаса C_{60} , профильный анализ дифрактограммы не проводили, а оценили параметр элементарной ячейки по положениям сильнейших пиков (110) и (211): $a_0 = 11.95 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Прозрачность частиц $C_{60}H_{42}$ позволила снять лауэграмму отдельной пластинки с размерами около 0.5 мм. Полученная рентгенограмма представляла идеальную картину порошковой дифракции с равномерным распределением интенсивности вдоль дифракционных колец, т.е. синтезированный гидрофуллерит оказался изотропным мелкозернистым поликристаллом.

4. Обсуждение результатов

Мы занялись изучением „старения“ $C_{60}H_x$ при их хранении на воздухе в связи с тем, что публикуются работы, в которых исследуется как бы гидрофуллерит, но на самом деле $C_{60}H_xO_y$. Например, в ИК-спектрах [8] имеется линия поглощения около 1700 cm^{-1} (деформационные колебания O–H), интенсивность которой не коррелирует с содержанием водорода в образце, но коррелирует с увеличением поглощения около 3200 cm^{-1} , по нашему мнению, являющимся низкоэнергетичным крылом линии поглощения валентных O–H-связей 3400 cm^{-1} .

Мы изучали гидрофуллериты, которые являются мелкозернистыми поликристаллами без нарушений сплош-

ности. Это позволяет объяснить существенные отличия в процессах окисления $C_{60}H_{36}$, полученного методом восстановления C_{60} с помощью Zn/HCl [1,2] (время окисления менее 1 h), от $C_{60}H_x$, гидрированных при высоком давлении водорода (скорость окисления примерно $2 \mu m$ в год). В [2] исследовалось взаимодействие с воздухом либо озоном молекул гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$, находившихся в растворе либо в виде высушенного порошка, по сути пудры с большим отношением поверхности к объему. Естественно, взаимодействие $C_{60}H_{36}$ в виде молекул либо тонкого порошка с компонентами воздуха существенно эффективнее взаимодействия со поликристаллами без нарушений сплошности, в случае которых диффузия молекул O_2 или H_2O внутрь кристалла затруднена. Давно известно, что диффузия молекул в фуллерит возможна. В октаэдрические поры фуллерита C_{60} , имеющего гранецентрированную кубическую решетку, можно поместить молекулы, размеры которых не превышают 4.1 \AA [9].

Представленные в данной работе данные указывают на то, что диффузия кислорода и, по-видимому, паров воды в монокристаллы $C_{60}H_{42}$ является причиной изменения их колебательных и электронных свойств. Эффективность взаимодействия компонент воздуха со сплошными поликристаллами $C_{60}H_{42}$ на много порядков величины ниже, чем с молекулами либо рыхлым порошком $C_{60}H_{36}$, исследовавшимся в [2].

5. Заключение

При высоких давлениях водорода синтезирован гидрид фуллерита $C_{60}H_{42}$. Продукт синтеза является изотропным мелкозернистым поликристаллом, бесцветным или прозрачным, имеющим объемноцентрированную кубическую решетку с параметром элементарной ячейки $a_0 = 11.95 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

В условиях окружающей среды гидрофуллерит $C_{60}H_{42}$, как и прочие соединения $C_{60}H_x$ с $36 \leq x \leq 60$, окисляется, превращаясь в $C_{60}H_xO_y$. Это вызывает появление линий поглощения, характерных для колебаний O–H-связей, в ИК- и КР-спектрах и бесструктурного поглощения в видимом диапазоне спектра. Последнее приводит к окрашиванию образцов в желтый цвет на начальной стадии. Окисление гидридов фуллерита $C_{60}H_x$, синтезированных при высоком давлении водорода, на много порядков величины медленнее, чем окисление молекул $C_{60}H_{36}$, изготовленных методом восстановления с помощью Zn/HCl [2]. Это обусловлено тем, что в результате гидрирования при высоком давлении водорода формируются поликристаллы без нарушений сплошности — в отличие от метода [2]. Скорость диффузии компонент воздуха в глубь кристалла и соответственно окисления $C_{60}H_x$ составляет примерно $2 \mu m$ в год в отличие от 1 h для молекулярного $C_{60}H_{36}$ или его тонкого порошка, изготовленного с помощью химических реакций [2].

Результаты выполненных экспериментов указывают на то, что за окисление $C_{60}H_x$ в условиях окружающей атмосферы ответственны как молекулярный кислород, так и пары воды.

Отметим, что метод КР оказался чувствительнее к окислению $C_{60}H_x$, чем ИК-поглощение: пьедестал в спектре КР, определяемый люминесценцией, показывает изменение свойств $C_{60}H_x$ при его взаимодействии с воздухом уже на начальной стадии окисления.

Список литературы

- [1] A.D. Darwish, A.K. Abdul-Sada, G.J. Langley, H.W.Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 6, 2359 (1995).
- [2] F. Cataldo. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **11**, 4, 295 (2003).
- [3] I.O. Bashkin, A.V. Bazhenov, T.N. Fursova, A.P. Moravsky, O.G. Rybchenko, V.V. Shestakov, Yu.M. Shulga, V.E. Antonov. МН 2006, Int. Symposium on Metal-Hydrogen Systems. Lahaina, Maui, Hawaii (2006).
- [4] V.E. Antonov, I.O. Bashkin, S.S. Khasanov, A.P. Moravsky, Yu.G. Morozov, Yu.M. Shulga, Yu.A. Ossipyan, E.G. Ponyatovsky. *J. Alloys Comp.* **330–332**, 365 (2002).
- [5] Г.В. Юхневич. Инфракрасная спектроскопия воды. Наука, М. (1973).
- [6] Bernhard Schrader. *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*. VCH (1989).
- [7] А.В. Баженов, А.В. Горбунов, К.Г. Волкодав. *Письма в ЖЭТФ* **60**, 326 (1994).
- [8] A.V. Talyzin, A. Dzwilewski, B. Sundqvist, Y.O. Tsybin, J.M. Purcell, A.G. Marshall, Y. Shulga, C. McCammon, L. Dubrovinsky. *Chem. Phys.* **325**, 445 (2006).
- [9] R.A. Assink, J.E. Schirber, D.A. Loy, B. Morosin, G.A. Carlson. *J. Mater. Res.* **7**, 2136 (1992).