

## О ПОВЕДЕНИИ ФУЛЛЕРЕНА В СРЕДЕ АММИАКА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Фокин В.Н.\*, Шульга Ю.М., Фокина Э.Э., Коробов И.И., Володин А.А.,  
Бурлакова А.Г., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П.

Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
г. Черноголовка, Московская область, проспект академика Семенова, 1,  
Российская Федерация, 142432.

\* Факс 7(096)5155420, E-mail: [btarasov@icp.ac.ru](mailto:btarasov@icp.ac.ru)

### Введение

В последние годы большое развитие получила химия фуллеренов и углеродных нанотрубок. Значительное внимание уделяется исследованию взаимодействия этих материалов с водородом и другими веществами [1–2] с целью получения функционализированных углеродных материалов, которые обладали бы различными перспективными для использования в разных областях науки и техники свойствами.

В настоящей работе исследовано взаимодействие фуллерена с аммиаком при различных температурах, определена устойчивость фуллерена в среде аммиака и найдены области температур, при которых происходят процессы образования фаз внедрения, гидроазотирования фуллерена и частичного разрушения фуллереновой матрицы. Полученные результаты найдут применение, в частности, в дальнейшем исследовании возможности открывания концов нанотрубок при использовании аммиака, так как известно, что нанотрубки, как правило, закрыты с обоих концов "половинками" молекулы фуллерена, что создает серьезные препятствия для проникновения различных веществ внутрь трубок.

### Результаты и обсуждение

Для работы использовали кристаллический фуллерит  $C_{60}$  (чистота 99.8%, удельная поверхность  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ ), который, по данным рентгенофазового анализа, является однофазным и кристаллизуется в гцк решетке с параметром  $a = 14.16 \text{ \AA}$ .

Взаимодействие фуллерита или приготовленной смеси фуллерита с хлоридом аммония (как промотором взаимодействия) с аммиаком проводили под начальным давлением аммиака 0.6–0.7 МПа в интервале температур 150–500°C в лабораторной установке высокого давления емкостью 60 мл.

Найдено, что взаимодействие фуллерена с аммиаком при 150°C, по данным химического и рентгенофазового анализов, практически не происходит.

Дальнейшими исследованиями установлено, что при нагревании до 450°C фуллерен относительно устойчив в среде аммиака: в этих условиях, независимо от присутствия или отсутствия  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , кристаллическая структура фуллерита сохраняется, но с повышением температуры происходит постепенное накопление в ней атомов водорода ( $\leq 2 \text{ мас. \%}$ ) и азота ( $\leq 1 \text{ мас. \%}$ ), что приводит к образованию гидридо-нитридных фаз внедрения состава  $C_{60}\text{H}_x\text{N}_y$ . В отсутствие  $\text{NH}_4\text{Cl}$  максимальный состав  $C_{60}\text{H}_4\text{N}_{0.4}$  ( $a = 14.72 \text{ \AA}$ ) получен при 450°C. Присутствие хлорида аммония способствует более быстрому проникновению в матрицу фуллерита атомов водорода и азота уже при 200°C, а максимальный состав фазы внедрения, достигнутый при 450°C, соответствует  $C_{60}\text{H}_8\text{N}_{0.6}$ . При этом по данным рентгенофазового анализа с ростом температуры взаимодействия параметр решетки, как правило, не претерпевает значительных изменений и остается в пределах 14.15–14.23 Å.

Одним из подтверждений сохранения каркаса фуллерена в среде аммиака при температуре до 450°C является тот факт, что масс-спектрометрический анализ газовой фазы, образующейся при этих температурах взаимодействия фуллерена с  $\text{NH}_3$ , показал, что она помимо аммиака содержит только молекулы  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ .

В ИК спектрах образцов, обработанных аммиаком при 450°C и ниже, можно видеть полосы поглощения, обусловленные фуллереном и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . При температуре обработки 450°C появляется полоса поглощения при  $2900 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к валентным колебаниям связи C–H.

Эффективность предложенной методики отмычки образцов от хлорида аммония спиртом (дважды) показана на примере образца, полученного при 250°C: после обработки спиртом содержание хлора в образце уменьшилось с 4.1 до 0.2 мас. %, азота – с 2.8 до 0.9 мас. %, водорода – с 1.4 до 1.1 мас. %. Вакуумирование образца, полученного при

400°C, в течение 1 ч при 350°C привело к снижению содержания хлора в образце с 1.6 до 0.1 мас. %.

Гидроазотирование фуллерена при 500 °C приводит к разложению фуллеритового каркаса, независимо от присутствия в исходной смеси  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , и образованию рентгеноаморфного продукта, не содержащего, по данным химического анализа, азота и имеющего брутто-состав  $\text{C}_{60}\text{H}_{10}$ .

Эксперименты, проведенные при температуре 450 °C для выяснения влияния циклирования на процесс взаимодействия фуллерита с аммиаком, показали, что уже после проведения двух циклов кристаллическая решетка фуллерита расширяется ( $a = 14.19 \text{ \AA}$ ), после проведения 7 циклов параметр  $a$  составляет  $14.40 \text{ \AA}$ , а после 18 циклов –  $14.72 \text{ \AA}$ .

Осуществлено "догидрирование" образца, полученного взаимодействием фуллерена с аммиаком при 400°C, путем дегазации продукта в вакууме при 250 или 350°C в течение 1 ч с последующей обработкой водородом высокой чистоты, выделяемым из аккумулятора водорода на основе  $\text{LaNi}_5$ . Гидрирование проводили под давлением 2 МПа при температуре 400 или 450°C. При этом продуктами гидрирования являются соединения, имеющие состав  $\text{C}_{60}\text{H}_{24}\text{N}_{0.15}$  и  $\text{C}_{60}\text{H}_{30}\text{N}_{0.1}$  и содержащие 3.2 и 4.0 мас. % водорода, соответственно.

Исследованы магнитные свойства продуктов обработки фуллерита аммиаком и установлено, что образец, полученный при 300°C, обладает ферромагнитными свойствами при комнатной температуре, причем его намагниченность достигает достаточно высоких величин (1.95 эме/г), тогда как намагниченность гидрофуллерита  $\text{C}_{60}\text{H}_{24}$ , установленная в работе [3], составляет 1.2 эме/г. Содержание железа как ферромагнитной примеси в исследуемом образце слишком мало (по данным химического анализа  $< 0.04 \%$ ), чтобы внести значительный вклад в наблюдаемую величину намагниченности, а исходный фуллерит является диамагнетиком. Все это позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемый в исследуемом образце магнитный порядок является свойством самой гидридо-нитридной фазы фуллерита.

Величина удельной поверхности кристаллических продуктов, полученных в присутствии хлорида аммония, достигает  $12.4 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для рентгеноаморфного продукта составляет  $26.7 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Найденное постепенное накопление в матрице фуллерита атомов водорода и азота хорошо согласуется с известным положением о наличии в кристаллической решетке фуллерита двух тетраэдрических и одной октаэдрической пустот, пригодных для внедрения в них атомов водорода и азота.

Установленный факт разрушения фуллеренового каркаса в среде аммиака при температуре  $\geq 500^\circ\text{C}$  позволяет сделать вывод о возможности использования аммиака для "открывания" концов нанотрубок, закрытых "половинками" молекулы фуллерена. Это положение будет впоследствии детально проверено экспериментально при исследовании поведения многостенных и одностенных нанотрубок в атмосфере аммиака.

Как результат проведенных исследований газо-сорбционных свойств сделан также вывод о возможности применения фуллерена при  $\leq 450^\circ\text{C}$  в качестве "водородного насоса".

## Выводы

Исследовано взаимодействие фуллерита  $\text{C}_{60}$  и смеси фуллерита с 8 мас. % хлорида аммония (промотор взаимодействия) с аммиаком при начальном давлении аммиака 0.6–0.7 МПа в интервале температур 150–500°C. Установлено, что повышение температуры взаимодействия до 450°C сопровождается постепенным накоплением в матрице фуллерита атомов водорода и азота. Показано, что при обработке фуллерена аммиаком при 500°C происходит разложение фуллеренового каркаса с образованием рентгеноаморфного продукта. Исследованы физико-химические свойства образующихся в процессе взаимодействия гидридо-нитридных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-97231).

## Литература

1. Dilon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J. *Nature*, 1997;386(6623):377–379.
2. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. *Успехи химии*, 2001;70(2):149–166.
3. Antonov V.E., Bashkin I.O., Khasanov S.S., Moravsky A.P., Morozov Yu.G., Shulga Yu.M., Ossipyan Yu.A., Ponatovsky E.G. *J. Alloys and Comp.* 2002;330–332:365–368.