

Насыщение фуллерита C_{60} водородом: исследование адсорбционного кроссовера

К.А. Яготинцев, И.В. Легченкова, Ю.Е. Стеценко, П.В. Зиновьев,
В.Н. Зорянский, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный

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

Статья поступила в редакцию 15 марта 2012 г.

Рентгеновским и фотолюминесцентным методами исследовано влияние сорбции водорода под давлением 30 атм в температурном интервале 150–380 °С на структурные и термодинамические свойства фуллерита C_{60} . Изучена кинетика сорбции водорода при разных температурах, построены временные зависимости решеточного параметра фуллерита. Установлено изменение механизма сорбции при повышении температуры насыщения. Диффузионное заполнение решеточных пустот молекулами водорода при температурах, равных и ниже 250 °С, в области более высоких температур сменяется химическим взаимодействием водорода с молекулами фуллерена, приводящим к образованию нового молекулярного вещества: гидрофуллерита $C_{60}H_x$. Установлено, что переход от физсорбции к хемосорбции водорода фуллеритом (адсорбционный кроссовер) происходит в области температур $300\text{ °С} > T > 250\text{ °С}$. Показано, что при гидрогенизации молекул C_{60} резко возрастает объем кубической ячейки, уменьшается тепловое расширение кристаллов, подавляются ориентационный переход и процесс формирования стекольного состояния. Определены предельные деформации ГЦК решетки, а также времена заполнения решеточных пустот и гидрогенизации в случаях диффузионной и химической сорбции водорода соответственно.

Рентгенівським та фотолюмінісцентним методами досліджено вплив сорбції водню під тиском 30 атм в температурному інтервалі 150–380 °С на структурні та термодинамічні властивості фуллериту C_{60} . Вивчено кінетику сорбції водню при різних температурах, відбудовані часові залежності ґраткового параметра фуллериту. Встановлено зміну механізму сорбції із підвищенням температури насичення. Дифузійне заповнення пустот ґратки молекулами водню при температурах, які рівні та нижче 250 °С, в області більш високих температур змінюється на хімічну взаємодію водню з молекулами фуллерену, яка призводить до створення нової молекулярної речовини: гідрофуллериту $C_{60}H_x$. Встановлено, що перехід від фізсорбції до хемосорбції водню фуллеритом (адсорбційний кроссовер) відбувається в області температур $300\text{ °С} > T > 250\text{ °С}$. Показано, що при гідроґенізації молекул C_{60} різко зростає об'єм кубічної ґратки, зменшується теплове розширення кристалів, зменшуються орієнтаційний перехід та процес формування стану скла. Визначено крайні значення деформації ГЦК ґратки, а також час заповнення пустот ґратки і гідроґенізації у випадках дифузійної та хімічної сорбції водню відповідно.

PACS: 61.05.cp Рентгеновская дифракция;
71.20.Tx Фуллерены и родственные материалы; интеркалированные соединения;
78.55.-m Фотолюминесценция, свойства и материалы;
33.50.Dq Спектры флюоресценции и фосфоресценции.

Ключевые слова: фуллерит C_{60} , рентгеновская дифрактометрия, фотолюминесценция, интеркаляция и гидрогенизация C_{60} , кинетика адсорбции водорода, фазовые переходы.

Введение

Фуллерит C_{60} обладает необычно высокой адсорбционной способностью простых газов, в частности водорода. Это позволяет надеяться на создание на основе

новых углеродных материалов эффективных аккумуляторов водорода для его безопасного длительного хранения. Молекулярная и кристаллическая структура C_{60} определяют два способа насыщения его водородом —

заполнение молекулами H_2 межмолекулярных внутрирешеточных октаэдрических и тетраэдрических пустот (физсорбция) и образование гидрофуллеритов $C_{60}H_x$ в результате прямой химической реакции молекул фуллерена с водородом. Эти методы, естественно, значительно, более чем на порядок, различаются пределами насыщения. Так, в случае физсорбции при заполнении всех октаэдрических полостей кристаллической решетки C_{60} максимально возможное содержание водорода в фуллерите составляет около 0,3 вес. %, в то время как второй способ насыщения — гидрогенизация (hydrogenation) с образованием молекул $C_{60}H_x$ — приводит к содержанию водорода более 5 вес. % или даже 8,3 вес. % в предельном случае полной гидрогенизации молекул фуллерена (см. обзоры [1–4] и статьи [5–8]). Оба процесса ускоряются при повышении температуры и давления. На основании упомянутых выше литературных данных условно можно выделить температурные интервалы, в которых насыщение фуллерита водородом осуществляется преимущественно за счет физсорбции или же хемосорбции водорода. При температурах T ниже 250 °C заполнение межмолекулярных полостей молекулярным водородом происходит за счет первого механизма, а при $T > 300$ °C определяющим становится химическое взаимодействие молекул фуллерена с водородом. Кинетика процессов сорбции и десорбции для обоих механизмов, скорее всего, качественно подобна и может быть изучена структурными методами. Мониторинг процессов при этом базируется на высокой чувствительности основных структурных характеристик — параметра решетки, интенсивности и ширины дифракционных отражений — к изменению концентрации водорода в образцах.

Ранее нами были проведены исследования процессов физсорбции молекул H_2 в поликристаллический фуллерит при комнатной температуре и давлении водорода 1 атм [9], а также в монокристаллы при давлении 30 атм и температурах 250, 300 и 350 °C [10]. В последнем случае было обнаружено неожиданно сильное влияние водорода на механические (твердость) и структурные свойства, которое трудно однозначно трактовать в рамках концентрационного изменения состава твердых растворов $C_{60}-H_2$. По-видимому, для таких образцов наряду с обычной интеркаляцией не исключена активация химического взаимодействия водорода с фуллеритом, особенно при температурах насыщения выше 250 °C.

В настоящей работе с целью проверки этого предположения и установления температуры начала гидрогенизации при относительно низком давлении 30 атм газа H_2 проведены рентгеновские и спектрально-люминесцентные исследования процессов насыщения водородом порошков и монокристаллов фуллерита C_{60} в широком интервале температур. Кроме кинетики исследовано также влияние процессов насыщения на

температурные зависимости структурных и термодинамических характеристик фуллерита.

Методика эксперимента

В экспериментах использован порошок C_{60} чистоты не менее 99,95% производства Sigma Aldrich. Мониторинг процесса насыщения фуллерита C_{60} водородом осуществлялся с использованием порошковой рентгеновской дифрактометрии. Эксперименты проведены в $Cu K\alpha$ излучении ($\lambda = 1,54178$ Å) на дифрактометре ДРОН-3, укомплектованном гелиевым криостатом. С целью очистки от остаточных атмосферных газов образцы предварительно двое суток выдерживали в динамическом вакууме 10^{-3} мм рт. ст. при температуре 300 °C. Параметр решетки высокотемпературной ГЦК фазы C_{60} , рассчитанный на основе рентгеновских дифрактограмм, полученных после отжига, соответствовал значению, характерному для чистого фуллерита [11]. Это позволило сделать заключение о практически полной дегазации образцов. Затем, непосредственно перед насыщением водородом, образец вновь подвергался дополнительной дегазации в течение четырех часов при температуре 300 °C в динамическом вакууме. После чего камера заполнялась водородом до давления 30 атм и устанавливался температурный режим насыщения. Были проведены серии экспериментов по насыщению фуллерита C_{60} водородом при температурах 150–380 °C. В каждой из серий экспериментов образец через определенные промежутки времени охлаждали до комнатной температуры, извлекали из камеры насыщения и производили съемку рентгеновских дифрактограмм. После этого образец помещали обратно в камеру насыщения, которая вновь заполнялась газом H_2 до 30 атм, и продолжалось насыщение водородом при заданной температуре. Нахождение образцов при указанных операциях вне камеры насыщения не превышало получаса. Как показали специально поставленные эксперименты, при выдержках насыщенных водородом образцов при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение одного часа в пределах точности эксперимента не проявлялось влияние десорбции на структурные характеристики.

Таким образом, в результате совокупности проведенных исследований были получены относительно надежные сведения о кинетике изменений параметра решетки, интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, ширины рентгеновских линий в процессе насыщения C_{60} водородом. Для предельно насыщенных при температурах 200 и 350 °C образцов были также изучены температурные зависимости параметра решетки фуллерита в области существования низко- и высокотемпературной фаз.

В исследованиях фотолуминесцентных свойств фуллерита использовали отобранные из порошка C_{60} моно-

кристаллы с характерным размером $0,5 \times 0,5 \times 0,5$ мм, которые насыщались водородом при температурах 200, 240 и 300 °С и давлении 30 атм. Фотолюминесценция кристаллов C_{60} регистрировалась «на отражение» в температурном интервале 10–230 К в спектральной области 1,2–1,85 эВ (1033–670 нм) с помощью светосильного дифракционного монохроматора МДР-2 с электромеханическим приводом со спектральным разрешением 2 нм. Для возбуждения фотолюминесценции использовали He-Ne лазер ($E_{\text{exc}} = 1,96$ эВ, $P \leq 1,5$ мВт/мм²). Для регистрации спектров фотолюминесценции использовали охлаждаемый фотоумножитель ФЭУ-62 (тип спектральной характеристики S-1) в режиме счета фотонов.

Обсуждение результатов

Ранее нами было установлено [9], что при насыщении порошка фуллерита C_{60} при комнатной температуре и давлении водорода 1 атм эффект воздействия интеркаляции на кристаллическую решетку весьма мал и составляет всего $\Delta a = 0,006$ Å или $\Delta a/a_0 = 0,04$ % (a_0 — значение параметра решетки чистого фуллерита C_{60} при комнатной температуре). В то же время при насыщении монокристаллов C_{60} под давлением газа H_2 , равным 30 атм, и температуре 250 °С было получено более ощутимое изменение параметра решетки: $\Delta a = 0,031$ Å или $\Delta a/a_0 = 0,2$ % [10].

Из проведенных в настоящей работе экспериментов и анализа полученных рентгеноструктурных данных следует, что увеличение температуры насыщения порошка фуллерита C_{60} водородом приводит к ускорению роста параметра решетки (рис. 1), особенно в сравнении с насыщением примесью при комнатной температуре и атмосферном давлении. Также было установлено существенно немонотонное (пороговое)

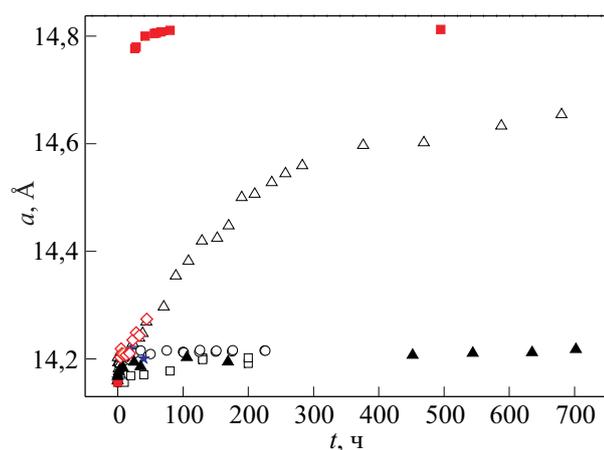


Рис. 1. Кинетика сорбции водорода в поликристаллическом фуллерите C_{60} при различных температурах T , °С: 150 (□), 200 (○), 230 (▲), 250 (★), 340 (◇), 350 (△), 380 (■) и давлении 30 атм, представленная в виде временных зависимостей изменения параметра решетки a .

влияние температуры насыщения на объем ГЦК решетки матрицы. Так, для режимов насыщения при температурах 150, 200, 230 и 250 °С значение параметра решетки непрерывно, с разной скоростью, увеличивается во времени и выходит в итоге на значение $a(t) = \text{const}$. Отметим, что при 150 °С параметр решетки a выходит на участок, слабо зависящий от времени насыщения только в области $t = 200$ ч. В то же время для $T \geq 200$ °С независимость параметра от времени сорбции достигается при заметно меньших временах $t < 100$ ч.

Практически для всех указанных режимов сорбции получены при выходе на участок $a(t) \sim \text{const}$ почти одни и те же величины деформации решетки, где Δa достигает $\sim 0,058$ Å или $\Delta a/a_0 = 0,4\%$. Последнее свидетельствует о заполнении молекулярным водородом всех октаэдрических полостей в кристаллитах C_{60} и формировании равновесного, предельно насыщенного раствора внедрения при указанных выше температурах.

В отличие от низкотемпературной сорбции, для температур насыщения $T \geq 300$ °С изменение параметра решетки за время эксперимента (около 700 ч) достигает высокого значения $\Delta a = 0,495$ Å или $\Delta a/a_0 = 3,5\%$ при $T = 350$ °С. При этом процесс сорбции водорода в рассматриваемом временном интервале при этой температуре еще не выходит на насыщение и параметр решетки сохраняет тенденцию к дальнейшему увеличению с ростом времени выдержки C_{60} в среде водорода. Однако уже при 380 °С величина параметра решетки довольно быстро выходит на предельное значение и Δa достигает величины 0,68 Å или $\Delta a/a_0 = 4,8\%$ (рис. 1). Наблюдаемое при этих температурах резкое, более чем на порядок относительно насыщения в низкотемпературной области, увеличение параметра решетки свидетельствует, скорее всего, об изменении механизма сорбции, а именно, о переходе к химической реакции водорода с молекулами C_{60} , в результате которой образуется новое вещество — гидрофуллерит $C_{60}H_x$ [2,8].

В поддержку этого предположения свидетельствует наблюдение после длительных времен насыщения $t \geq 300$ ч изменения цвета порошка C_{60} . Начальный темно-коричневый цвет порошка изменяется в процессе насыщения до ярко-рыжего. Однако при этом нами не обнаружено принципиальных качественных изменений рентгеновских дифрактограмм, что свидетельствует о том, что для нового вещества сохраняется ГЦК структура. Переход к новому механизму сорбции сопровождается только значительным смещением рентгеновских отражений к малым углам дифракции, уменьшением их интенсивности (рис. 2) и увеличением полуширины дифракционных линий. Это свидетельствует о заметном увеличении объема решетки и о присутствии в кристаллитах больших внутренних напряжений. Релаксация последних, как показано в работе [10] методом оптиче-

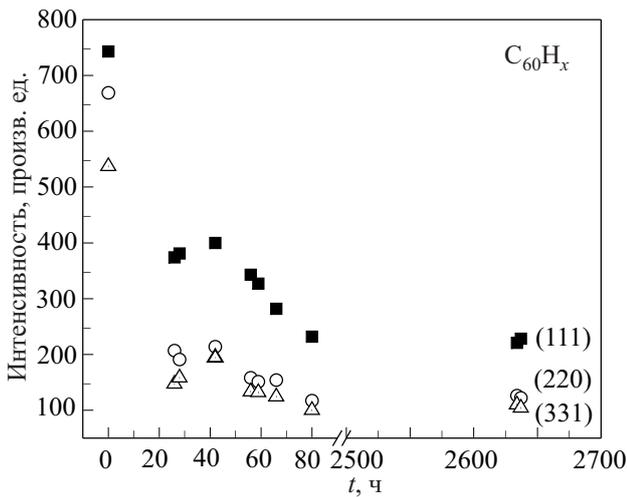


Рис. 2. Влияние сорбции водорода при температуре 300 °С и давлении газа 30 атм на интенсивность рентгеновских отражений (111) (■), (220) (○) и (331) (△) фуллерита C_{60} .

ского исследования насыщенных водородом монокристаллов C_{60} при $P = 50$ атм и $T = 350$ °С, сопровождается появлением на плоскости (111) множественных линий скольжения и образованием трещин. Кроме того, процесс хемосорбции в таких условиях приводит к резкому увеличению твердости монокристаллов в довольно узком временном интервале [10]. Наблюдается качественная корреляция поведения временных зависимостей микротвердости $H_V(t)$ [10] и параметра решетки $a(t)$ (рис. 1, $T = 380$ °С).

На рис. 3 представлены температурные зависимости параметра решетки фуллерита C_{60} , насыщенного водородом при 200 и 350 °С. Обращает на себя внимание полное отсутствие на зависимости $a(T)$ для случая насыщения при $T = 350$ °С проявления особенностей, связанных с ориентационным фазовым переходом и обра-

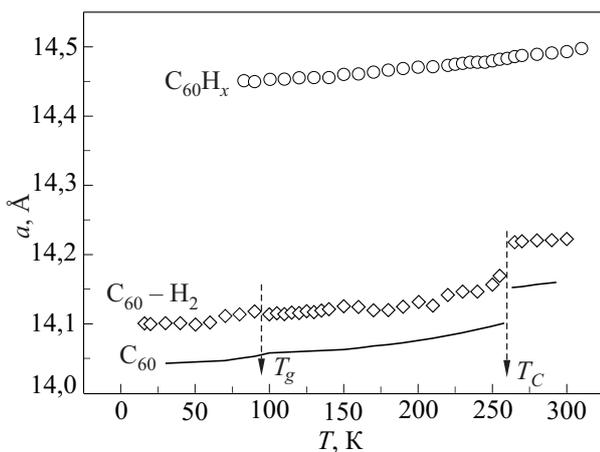


Рис. 3 Температурные зависимости параметра решетки поликристаллического фуллерита, насыщенного водородом при давлении 30 атм и температурах 350 (○) и 200 °С (◇). Сплошной линией приведены данные для чистого фуллерита [11].

зованием стекольной фазы, обычно наблюдаемых в чистом фуллерите C_{60} [11] и в твердых растворах внедрения на его основе [9,10,12–15]. При высокотемпературном насыщении фуллерита водородом кроме резкого возрастания объема ячейки, более чем в два раза уменьшается средний коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) в рассматриваемой области температур. Для чистого фуллерита изменение параметра решетки в интервале 80–300 К составляет $\Delta a = 0,112$ Å, что соответствует условному среднему КЛТР $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, для образца насыщенного при $T = 200$ °С КЛТР в том же температурном диапазоне составляет $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а после насыщения водородом при 350 °С эти значения уменьшаются до 0,048 Å и $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Хотя значительное увеличение объема фуллерита при насыщении его водородом (рис. 1), казалось бы, должно, напротив, привести вследствие уменьшения межмолекулярного C_{60} - C_{60} взаимодействия и роста ангармонизма колебаний, к более высоким, относительно чистого C_{60} , величинам КЛТР, что и наблюдается для образцов насыщенных при температурах ниже 300 °С. Следовательно, в результате высокотемпературной сорбции водорода был получен не твердый раствор внедрения, а новое вещество — гидрофуллерен $C_{60}H_x$ с более сильным межмолекулярным взаимодействием.

Дополнительным прямым подтверждением этому явились проведенные эксперименты по отжигу и дегазации образцов фуллерита, насыщенного водородом при 350 °С. Дегазацию образцов производили в динамическом вакууме 10^{-3} мм рт. ст. при температурах 200, 300 и 500 °С в течение нескольких часов. После отжига в вакууме при температурах 200, 300 °С не наблюдалось никаких изменений в рентгеновских дифрактограммах или изменений параметра решетки, после увеличения температуры отжига до 500 °С порошок вновь приобрел темный цвет и несколько уменьшилась полуширина дифракционных линий. Однако уменьшение параметра решетки не наблюдалось. Как правило, при дегазации твердых растворов внедрения в связи с удалением молекулярных примесей из октаэдрических полостей происходит практически полное восстановление исходных термодинамических характеристик фуллерита [14–16]. В настоящих экспериментах отжиг в вакууме растворов C_{60} - H_2 , полученных сорбцией водорода при 150–250 °С, так же привел к почти полному восстановлению начальных структурных характеристик матрицы C_{60} . Для образцов, полученных при высокотемпературной сорбции, «восстановление» темного цвета порошка в результате отжига происходит, по-видимому, вследствие частичной деструктуризации молекул фуллерена [3], при которой образуются простые углеводороды и углеродная сажа, которая осаждается на поверхности кристаллитов и декорирует их.

Об изменении механизма сорбции при высоких температурах свидетельствуют также результаты исследований спектров люминесценции насыщенных водородом монокристаллов C_{60} при 200, 240, 300 °С и давлении 30 атм (рис. 4). Было установлено, что для твердых растворов, полученных при 200 и 240 °С и времени насыщения ~ 200 ч, наблюдаются следующие эффекты: происходит смещение спектра фотолюминесценции в низкоэнергетическую область при $T = 10$ К; для температур $T > T_g$ характерно сильное уменьшение интегральной интенсивности излучения; отжиг в вакууме приводит к почти полному восстановлению начального вида спектров фотолюминесценции [17,18], характерного для чистого фуллерита. В случае насыщения фуллерита C_{60} водородом при 300 °С в течение 1270 ч спектр фотолюминесценции при $T = 10$ К имеет диффузный вид и смещается в область более высоких энергий. Интегральная интенсивность излучения слабо меняется в температурном интервале 10–230 К, кроме того, особенности, связанные с образованием стекольной фазы, в данных образцах не проявляются. Согласно данным работы [19], наблюдаемые изменения спектральных характеристик могут свиде-

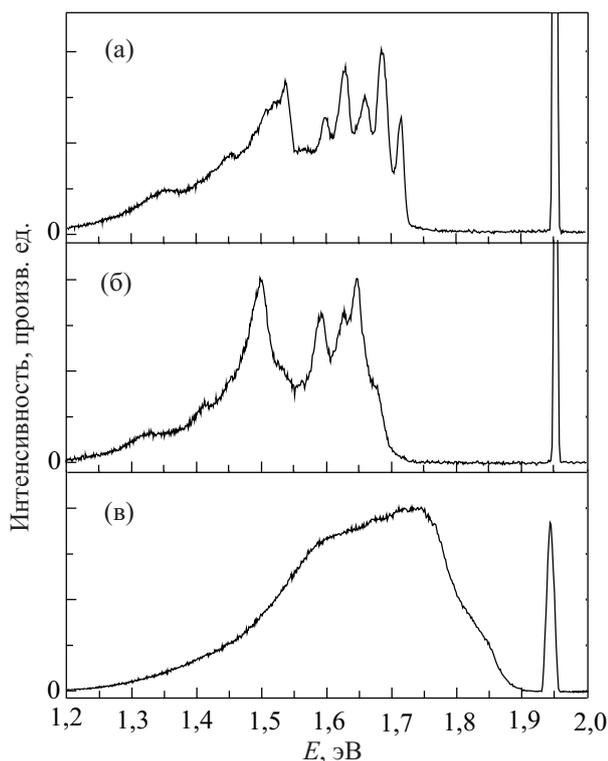


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции монокристаллов C_{60} при $T = 10$ К, возбуждение He–Ne лазером ($E_{\text{exc}} = 1,96$ эВ): чистый фуллерит (а); интеркалированный водородом при 200 °С и давлении 30 атм в течение 175 ч (б); интеркалированный водородом при 300 °С и давлении 30 атм в течение 1270 ч (в). Спектры регистрировались в идентичных условиях и не корректировались на спектральную чувствительность установки.

тельствовать о процессе гидрогенизации молекул фуллерита при выбранных условиях насыщения. Справедливость такого заключения подтверждается тем, что не происходит восстановление начального вида спектров фотолюминесценции образцов после их отжига в динамическом вакууме 10^{-3} мм рт. ст. при температурах вплоть до 500 °С. Из спектрально-люминесцентных исследований следует, что при давлении газа H_2 30 атм слабая гидрогенизация возможна уже при температурах выше 240–250 °С.

Заключение

Из совокупности полученных результатов следует, что при $P = 30$ атм в области $T \leq 250$ °С вероятность химического взаимодействия водорода с C_{60} крайне мала, в этом диапазоне температур происходит только диффузионное заполнение межмолекулярных полостей молекулами H_2 и образование твердого раствора внедрения. Давление, увеличивая плотность газа, способствует повышению скорости насыщения водородом кристаллитов C_{60} . В результате, как следует из работ [20–24], даже при комнатной температуре наблюдается заметное диффузионное насыщение порошка C_{60} молекулами H_2 . Естественно, характерное время насыщения определяется не только давлением и температурой, но и размерами кристаллитов C_{60} .

Данные настоящей работы и полученные ранее результаты на монокристаллах C_{60} [10] позволяют считать, что 250 °С является граничной температурой, выше которой включается и нарастает при увеличении температуры механизм химической сорбции водорода фуллеритом.

Полученные нами результаты удовлетворительно согласуются с данными экспериментов, проведенных другими авторами. Так, масс-спектрометрическим [7] и гравиметрическим [8] методами установлено, что при выдержке порошкообразных образцов фуллерита в атмосфере водорода при температурах 350–400 °С и давлении 50–100 атм происходит процесс прямой (без катализатора) гидрогенизации молекул C_{60} и образование вещества $C_{60}H_x$ ($10 < x < 31$). В результате такого процесса параметр ГЦК решетки изменяется от $a = 14,17$ Å для исходного чистого фуллерита до $a = 15,18$ Å насыщенного при 400 °С, т.е. на величину $\Delta a/a_0 = 7,1$ %. Содержание водорода в образцах достигает при этом 5 вес.%. В наших экспериментах при 380 °С получено сравнимое с данными [7,8] изменение параметра решетки, которое достигает величины $\Delta a/a_0 = 4,7$ %.

Прохождение реакции гидрогенизации при столь относительно низких температурах (300 °С $> T > 250$ °С) становится возможным, скорее всего, вследствие того, что сам фуллерит является катализатором реакции, способствующим диссоциации молекул H_2 (обычно энергия диссоциации молекул H_2 велика и достигает

$36113,6 \text{ см}^{-1}$ [25]) и последующему образованию молекул гидрофуллерена $C_{60}H_x$. Согласно масс-спектрометрическому анализу [8], при повышении температуры сорбции до $400 \text{ }^\circ\text{C}$ образцы содержат при выбранной температуре преимущественно одну из стабильных форм молекул $C_{60}H_{18}$, $C_{60}H_{24}$, $C_{60}H_{36}$, $C_{60}H_{44}$, $C_{60}H_{52}$. Эти молекулы имеют по сравнению с фуллереном более низкую симметрию и более сильное межмолекулярное взаимодействие. Вследствие последнего, как следует из данных настоящей работы, в гидрогенизированном фуллерите вплоть до 300 K отсутствует ориентационный фазовый переход и не наблюдается особенностей, связанных с формированием ориентационного стекла (см. рис. 3). Процесс насыщения C_{60} водородом при хемосорбции вследствие образования молекул с разной степенью гидрогенизации сопровождается нарастанием неоднородных смещений и напряжений в кристаллитах. При определенном их уровне (в области выхода зависимости $a(t)$ на насыщение, рис. 1) часто происходит изменение цвета порошка и растрескивание относительно крупных кристаллитов и монокристаллов [10]. Процессы, сопровождающие гидрогенизацию молекул C_{60} , приводят также к диффузному виду спектра фотолюминесценции и его сдвигу в высокоэнергетическую область (рис. 4).

Полученные в данной работе результаты в области высокотемпературной сорбции позволяют провести оценку степени гидрогенизации молекул фуллерена (среднее количество атомов H, приходящихся на одну молекулу C_{60}) и весового содержания в образцах водорода. Для этого нами был использован установленный в работе [5] эффект линейного изменения параметра решетки от степени гидрогенизации (рис. 5). Основы-

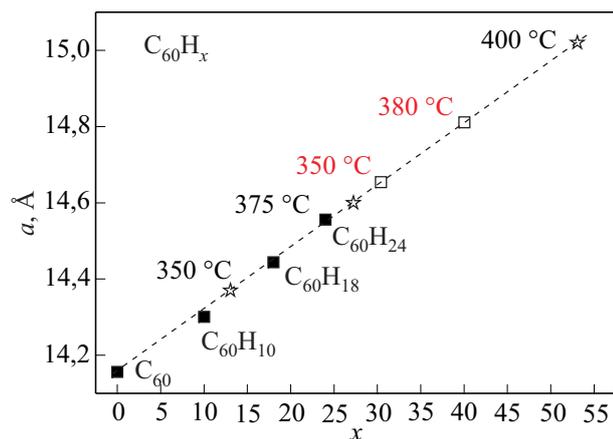


Рис. 5. Зависимость параметра решетки фуллерита от степени гидрогенизации x молекул C_{60} . (■) — данные работы [5], (□) — результаты настоящей работы, полученные для температур сорбции 350 и $380 \text{ }^\circ\text{C}$, (☆) — данные о параметрах решетки из работы [8] при температурах сорбции 350 , 375 и $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

ваясь на наших данных о значении параметра решетки, можно сделать вывод, что степень гидрогенизации x при температурах сорбции 350 и $380 \text{ }^\circ\text{C}$ достигает в среднем значений $30,3$ и $40,1$. Это соответствует $4,2$ и $5,5 \text{ вес.}\%$ содержания водорода в образцах. По данным работы [8], температура $400 \text{ }^\circ\text{C}$ является верхним пределом устойчивости вещества $C_{60}H_x$. Длительные выдержки гидрофуллерита при более высоких температурах приводят к деструктуризации фуллереновых молекул, уменьшению содержания в образцах водорода и уменьшению параметра решетки.

Выводы

1. Методами рентгеновской дифракции и фотолюминесценции проведены исследования кинетики насыщения фуллерита C_{60} водородом при давлении газа 30 атм и температурах $150 - 380 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. Установлено, что при данных режимах в системе $C_{60}-H_2$ в отсутствие посторонних катализаторов при температурах насыщения $T > 250 \text{ }^\circ\text{C}$ реализуется адсорбционный кроссовер или переход от физсорбции к хемосорбции. В результате последней происходит гидрогенизация молекул C_{60} и образуются новые вещества — гидрофуллериты $C_{60}H_x$ с кубической ГЦК структурой.

3. Определено, что при гидрогенизации резко возрастает объем кристаллической решетки фуллерита, значительно уменьшается тепловое расширение кристаллов, подавляются ориентационный фазовый переход и процесс формирования ориентационного стекла.

4. Обнаружено, что при высокотемпературном насыщении и длительных выдержках ($T > 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t > 100 \text{ ч}$) происходит растрескивание кристаллов, вызванное высоким уровнем неоднородных напряжений и деформаций, обусловленных разной степенью гидрогенизации молекул C_{60} .

5. Показано, что гидрогенизация радикально изменяет спектр люминесценции фуллерита. При низкотемпературном насыщении ($T < 250 \text{ }^\circ\text{C}$), обусловленном физической сорбцией молекул H_2 фуллеритом, спектр имеет структурированный вид и качественно подобен наблюдаемому в чистом C_{60} , но сдвинут относительно последнего в низкоэнергетическую область. В случае же насыщения при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ спектр люминесценции имеет диффузный вид и заметно сдвинут в область высоких энергий. Последнее свидетельствует об усилении межмолекулярного взаимодействия в кристаллах.

6. Проведена оценка предельной гидрогенизации фуллерита при использованных нами режимах насыщения. Так, насыщение при $380 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к среднему значению параметра гидрогенизации $x = 40$, при этом происходит изменение параметра решетки почти на 5% , а содержание водорода в образцах достигает $5,5 \text{ вес.}\%$.

1. А.В. Елецкий, *УФН* **174**, 1191 (2004).
2. Ю.С. Нечаев, *УФН* **176**, 581 (2006).
3. Р.А. Андриевский, *УФН* **177**, 721 (2007).
4. A. Zuttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach (eds), *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
5. D.V. Schur, B.P. Tarasov, Yu.M. Shulga, S.Yu. Zaginai-chenko, Z.A. Matusina, and A.P. Pomytkin, *Carbon* **41**, 1331 (2003).
6. V.P. Tarasov, V.B. Muravlev, V.N. Fokin, and Yu.M. Shulga, *Appl. Phys.* **A78**, 1001 (2004).
7. A.V. Talyzin, Yu.M. Shulga, and A. Jacob, *Appl. Phys.* **A78**, 1005 (2004).
8. S.M. Luzan, Yu.O. Tsybin, and A.V. Talyzin, *Nanomaterials: Application and Properties* **2**, 109 (2011).
9. К.А. Яготинцев, Yu.A. 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)].
10. 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)].
11. Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, В.Г. Лирцман, Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Р.С. Руофф, *ФНТ* **21**, 465 (1995) [*Low Temp. Phys.* **21**, 382 (1995)].
12. 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)].
13. 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)].
14. V.G. Manzhelii, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Morica, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 913 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 695 (2006)].
15. А.В. Долбин, Н.А. Винников, В.Г. Гаврилко, В.Б. Есельсон, В.Г. Манжелей, Б. Сундквист, *ФНТ* **33**, 618 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 465 (2007)].
16. 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)].
17. 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**, No.8 (2012)].
18. П.В. Зиновьев, В.Н. Зорянский, Н.Б. Силаева, *ФНТ* **34**, 609 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 484 (2008)].
19. K.P. Meletov and G.A. Kourouklis, *ЖЭТФ* **127**, 860 (2005).
20. S.A. FitzGerald, T. Yaldirim, L.J. Santodonato, D.A. Neumann, J.R.D. Copley, J.J. Rush, and F. Trouw, *Phys. Rev. B* **60**, 6439 (1999).
21. S.A. FitzGerald, S. Forth, and M. Rinkoski, *Phys. Rev. B* **65**, 140302 (2002).
22. S.A. FitzGerald, R. Hannachi, D. Sethna, M. Rinkoski, K.K. Sieber, and David S. Sholl, *Phys. Rev. B* **71**, 045415 (2005).
23. S.A. FitzGerald, H.O.H. Churchill, P.M. Korngut, C.B. Simmons, and Y.E. Strangas, *Phys. Rev. B* **73**, 155409 (2006).
24. B.P. Uberuaga, A.F. Voter, K. Ken Sieber, and D.S. Sholl, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 105901 (2003).
25. *Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii and Yu.A. Freiman (eds.), AIP, Woodbury, New York (1996).

Saturation of fullerite C₆₀ by hydrogen: adsorption crossover studies

К.А. Яготинцев, I.V. Legchenkova, Yu.E. Stetsenko, P.V. Zinoviev, V.N. Zoryansky, A.I. Prokhvatilov, and M.A. Strzhemechny

The influence of hydrogen sorption by fullerite C₆₀ on its structural and thermodynamic properties was studied using the powder x-ray diffraction and photoluminescence methods under gas pressure of 30 atm and saturation temperature range 150–380 °C. The kinetics of hydrogen sorption at different temperatures was studied by monitoring the time dependences of fullerite lattice parameters. The sorption mechanism was found to be changed with increasing temperature. The diffusion mechanism of lattice void filling with hydrogen molecules in the low-temperature region is changed to a chemical interaction between hydrogen with fullerene molecules at higher temperatures, resulting in the formation of a new molecular material hydrofullerene C₆₀H_x. It is established that the transition from physical to chemical absorption of hydrogen by fullerite (adsorption crossover) occurs in the temperature range 300 °C > T > 250 °C. It is shown that the hydrogenation of C₆₀ dramatically increases the volume of the C₆₀ cubic cell, decreases the thermal expansion of the crystals, and suppresses the orientational transition and the formation of a glass state in such samples. The maximum deformation levels of the fcc lattice, and the characteristic times of diffusion voids filling as well as time of hydrogenation were determined.

PACS: 61.05.cp x-ray diffraction;
71.20.Tx Fullerenes and related materials, intercalation compounds;
78.55.-m photoluminescence, properties and materials;
33.50.Dq Fluorescence and phosphorescence spectra.

Keywords: fullerite C₆₀, x-ray diffractometry, photoluminescence, intercalation and hydrogenization of C₆₀, kinetic adsorbed of hydrogen, phase transitions.