文章编号：1000-5773(2008)01-0035-04

二维 Rh-C_{60}聚合相的制备和表征*

王素芹[1,2]，顾 民[2]

(1. 淮海工学院数理科学系，江苏连云港 222005；
2. 南京大学固体微结构国家重点实验室，南京大学物理系，江苏南京 210093)

摘要：利用高压合成装置在 6 GPa 压力、700 ℃温度条件下合成了二维 C_{60}聚合相，并用 X 射线衍射(XRD)和高分辨核磁共振(NMR)等方法对样品进行了表征。XRD 分析结果表明，C_{60}分子在高温高压下发生了聚合反应，晶体结构由面心立方结构变为菱形结构，通过[2+2]加环反应在邻近分子间形成 sp^3 杂化共价键。^{13}C 核磁共振魔角谱（^{13}C MAS NMR)在 δ145 和 δ72 处出现了两个共振峰，其中在 δ145 附近的峰展宽并有两个边带。δ145 附近的峰的展宽与分裂主要是由于 C_{60}分子上出现了不等价的 sp^2 杂化碳和高温高压条件下产生的结构无序，边带的形成说明了其结构的各向异性；位置为 δ72 附近的峰证明了聚合物内 C_{60}分子之间出现了 sp^3 杂化键。

关键词：C_{60}；聚合物；高温高压；X 射线衍射；高分辨核磁共振
中图分类号：O521.2；O469 **文献标识码**：A

1 引 言

自从 C_{60}固体达到宏观生产量以来，世界各国的研究者对这种新型碳材料进行了大量的研究，并且取得了一系列重要的发现，如纳米碳管[1]、洋葱碳[2]以及 C_{60}聚合物[3-5]。在过去的 10 年里经实验发现，可以通过不同的方法获得 C_{60}聚合物，如光感应[3]、碱金属掺杂[4]以及高温高压方法[5-7]；实验还发现，利用高温高压聚合，可以通过改变温度和压力来控制聚合物的几何结构和聚合的维度[6-7]；实验和理论证明，C_{60}分子可以沿某个方向聚合成一维链，晶体结构由面心立方(fcc)结构转变为正交相(Orthorombic)，形成一维正交相(1D-O)；C_{60}分子也可以在某个平面上发生聚合反应，晶体结构转变为四方(Tetragonal)或菱形相(Rhombohedral)，形成二维四方相(2D-T)和菱形聚合相(2D-Rh)[6-8]，在更高的压力和温度下甚至形成无定型的超硬相结构[9]。并且除了因富勒烯笼塌陷而形成的无定型相外，其它各相在 200 ℃以上退火后，又恢复为 C_{60}面心立方相。Marques 等在文献[7]中给出了一个详细的合成 C_{60}聚合物的温度-压力图，在 4～8 GPa 压力、500～800 ℃温度范围内可以得到 2D-Rh C_{60}聚合物，但通常是 2D-Rh 和 2D-T 两个相的混合物，通过控制压力和温度，实验上可以合成纯度较高的 2D-Rh C_{60}聚合物。

C_{60}分子发生聚合反应所形成的聚合物结构的不同，在一定程度上改变了它们的光学、振动和输运等物理性质。2001 年，俄罗斯科学院 Ioffe 应用物理研究所 T. L. Makarova 等人发现，在很窄的温度压力区间内制备的 2D-Rh 聚合相具有铁磁性的性质[10]，这一发现引起了世界各国研究者的兴趣。本工作利用高温高压方法制备了纯度较高的 2D-Rh C_{60}聚合物，并用 X 射线衍射(XRD)和高分辨核磁共振(NMR)对样品进行了结构上的确定和表征，为制备和研究铁磁性的 2D-Rh C_{60}聚合物奠定了基础。

* **收稿日期**：2007-01-20；**修回日期**：2007-04-26
基金项目：国家重点基础研究发展计划项目(2006CB705600)；国家自然科学基金(10674060)；江苏省自然科学基金(BK2006109)；淮海工学院自然科学基金(Z2005033)
作者简介：王素芹(1973—)，女，硕士研究生，讲师，主要从事凝聚态物理研究. E-mail：hhitwsq@126.com
通讯作者：顾 民(1960—)，男，博士，教授，博士生导师，主要从事凝聚态物理研究. E-mail：mgu@nju.edu.cn

2 实验方法

实验采用高温高压材料合成设备——JHY-II-6×12 MN 金刚石六面顶液压机(JHY-II-6×12 MN Cubic Press),本设备可以获得超高压和高温,合成腔体中心的压强和温度可达 6 GPa 和 1800 ℃。实验所用的 C_{60} 粉末样品是由武汉大学用电弧法合成的,纯度为 99.9%,在 260 ℃条件下真空退火48 h,以除去可能残余的溶剂分子和水。各称量 100 mg C_{60} 粉末,分别压成直径为 10 mm、厚度为 1 mm 的薄圆片,并用钽皮裹住,以防止样品氧化和其它杂质进入样品。将样品放入石墨炉内,中间填充 MgO 粉末压成的圆片作为传压介质,然后放入叶蜡石内,合成腔体装配图如图 1 所示。将装配好的样品放入真空干燥箱内干燥后,装入液压机高压合成区,在 6 GPa 压力及 500、600、700、725、750 ℃温度条件下制备了 A、B、C、D、E 5 个样品。在相应的温度和压力下维持 1 h,实验结束后在 5 min 内淬火到室温,然后在 1 h 内卸压到常压。最后从炉体内取出样品,剥离钽皮,将合成后的样品放入研钵内轻微磨成粉末备用。用 X 射线衍射仪和高分辨固体核磁共振波谱仪对样品进行了测试。X 射线衍射仪的型号为 X′TRA,所用的 Cu K_{α_1} 射线源的波长 $\lambda=0.15406$ nm。固体核磁共振实验采用 Bruker 公司的 Avance 300 仪器,在魔角旋转的情况下采集了样品的 ^{13}C 高分辨固体核磁魔角谱(^{13}C MAS NMR),该仪器场强为 7 T,碳的共振频率为 75 MHZ,射频信号发生器的功率为 1 kW,转子直径为 4 mm,转速为 8 kHz,90°脉冲重复时间为 90 s。

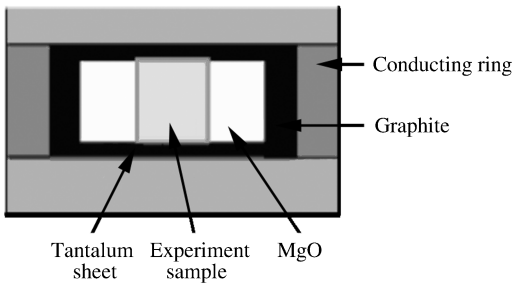


图 1 样品装配图

Fig. 1 Setup of sample assembly

3 结果与讨论

图 2 是 A、B、C、D、E 5 个样品在相同的参数条件下测试的 XRD 图谱,从中可以得出,A、B、C、D、E 5 个样品均为 2D-Rh 相和少量杂相的混合物[6-7],2D-Rh 相的含量取决于温度的高低,随着温度的升高,2D-Rh 相的含量增加,直到温度升到 700 ℃时达到最高,并维持到 725 ℃,当温度继续升高到 750 ℃时,部分 C_{60} 固体变为无定型碳,2D-Rh 相的含量减少,因此可以确定,在 6 GPa 压力下制备 2D-Rh C_{60} 聚合物的最佳温度条件为 700 ℃左右。XRD 分析结果表明,在高温高压环境下,一个 C_{60} 分子和邻近的 6 个 C_{60} 分子在 fcc 结构的(111)平面上发生聚合反应,C_{60} 分子的 C═C 双键也由 sp^2 杂化变成 sp^3 杂化,如图 3 所示,六角形的聚合面以 ABC 堆叠方式堆叠,形成菱形晶格结构,如图 4 所示,晶格参数 $a=0.919$ nm,$c=2.45$ nm,所属空间群为 $R\bar{3}m$[6-8]。紧束缚近似计算表明[8],此时 C_{60} 分子笼已不再是球形,而是沿分子间共价键方向被拉长。每个 C_{60} 分子上形成的 6 个共价键导致垂直聚合面方向上的 C_{60} 分子之间的距离减少了 5%[12],最近邻 C_{60} 分子之间的距离约 0.92 nm[6]。

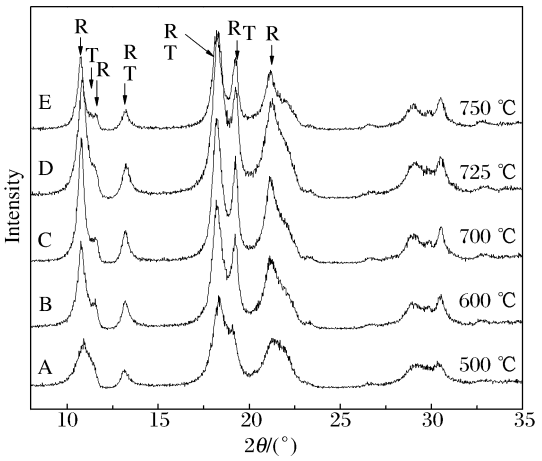


图 2 在 6 GPa 压力、500～750 ℃温度条件下制备的聚合物的 XRD 谱线
(R 为 2D-Rh 相聚合物的衍射峰,
T 为 2D-T 相聚合物的衍射峰)

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of polymer under 6 GPa and 500～750 ℃ conditions
(R corresponds to the peak of 2D-Rh polymer and T to 2D-T polymer)

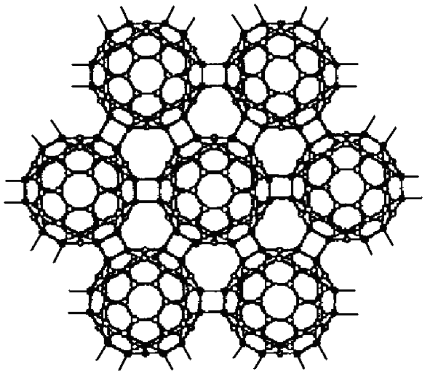


图 3　二维菱形相(2D-Rh)聚合物的聚合面

Fig. 3　The plane of 2D-Rh polymer

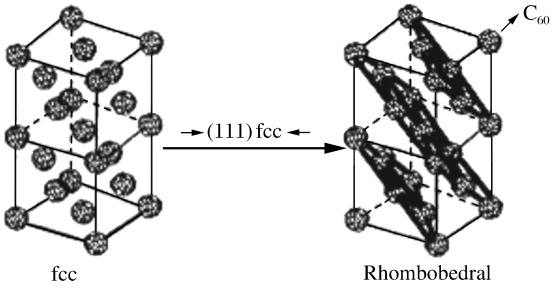


图 4　2D-Rh C_{60} 聚合物的晶体结构[11]

Fig. 4　The crystal structure[11] of 2D-Rh C_{60} polymer

同时对样品进行了核磁共振实验，图 5 是 2D-Rh C_{60} 聚合物和纯 C_{60} 粉末的 ^{13}C MAS NMR 谱，对比室温下相同参数设置的纯 C_{60} 粉末的 NMR 谱(曲线(b)，在 δ143.7 处有一个尖峰，峰半宽度为 6 Hz 左右)，2D-Rh 相样品在 δ145 和 δ72 处有两个共振峰出现，与 C_{60} 粉末共振峰相比其中 δ145 的峰变宽，并有两个边带，位置分别在 δ253 和 δ40 处，δ72处的峰相对于 δ145 处的峰来说强度较弱，没有边带。^{13}C MAS NMR 谱说明了在2D-Rh C_{60} 聚合物结构中出现了不等价的碳原子位，δ145 处的峰归因于 C_{60} 球层上 sp^2 杂化的碳原子，通过 WINFIT 软件对图谱进行拟合，得出了 δ145 处的峰宽约为 δ30。此峰的宽化与分裂说明 C_{60} 球层上出现了不等价的 sp^2 杂化碳原子位，另外，晶体结构对称性的降低也导致此峰在一定程度上增宽。δ72 处的峰和在用碱金属掺杂形成的 C_{60} 聚合物中形成的 sp^3 杂化共价键的峰的位置(δ60～δ80)相吻合[13-14]，说明经高温高压处理后，邻近的 C_{60} 分子通过[2＋2]加环反应形成 sp^3 杂化共价键，此杂化键的键角为 90°，不同于金刚石中的 sp^3 杂化键的键角(109.27°)，化学位移也有差别，金刚石中的 sp^3 杂化峰在 δ35 附近。C_{60} 分子之间共价键的出现阻塞了 C_{60} 分子的快速旋转，C_{60} 分子球笼沿共价键方向发生轻微形变，因此 C_{60} 球层上出现了不等价的 sp^2 杂化碳原子。从 ^{13}C MAS NMR 谱观测到 sp^2 杂化峰出现了两个边带，sp^3 杂化峰则没有边带，说明 sp^3 杂化的碳原子的化学位移各向异性非常弱，而 sp^2 杂化的碳原子却有较强的化学位移各向异性，正因为化学位移的各向异性，使得晶格弛豫对 sp^2 杂化的碳原子更有效，所以 sp^3 杂化的碳原子的自旋晶格弛豫时间 T_1 很长，导致 sp^3 杂化碳原子的强度并没有充分累加，使得两个杂化峰的强度差别变大。但从图 5 中也可以看出，因脉冲重复时间(90 s)和信号累加时间(7 d)的不足，使得 sp^2 杂化峰的分辨率还不理想，C_{60} 球笼上不等价的碳原子对应的杂化峰不能完全分辨出。另外我们对制备出的样品在 200 ℃的温度下进行了真空退火，并采集了退火后样品的 ^{13}C MAS NMR 谱，结果表明，样品的结构又恢复到面心立方结构。

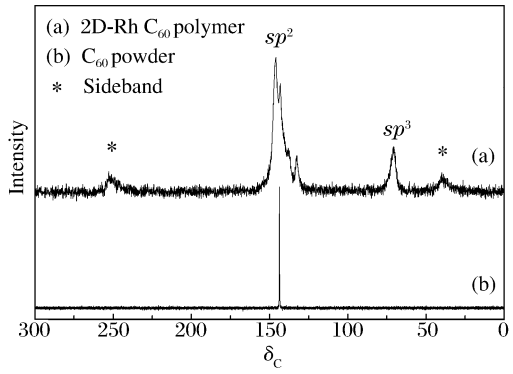


图 5　^{13}C 核磁共振波谱(TMS)

Fig. 5　^{13}C NMR spectra(TMS)

4　结　论

利用高温高压方法在 6 GPa 压力、700 ℃温度条件下合成了 2D-Rh C_{60} 聚合相，X 射线衍射(XRD)和高分辨核磁共振(NMR)分析结果表明，高温高压环境使得 C_{60} 分子之间发生[2＋2]加环反应，产生了 sp^3 杂化键，^{13}C MAS NMR 谱上在 δ72 处出现 sp^3 杂化峰，证明了 sp^3 杂化共价键的存在，并且 sp^3 杂化键及 C_{60} 笼状分子的轻微形变使得 C_{60} 分子球层上出现了不等价的 sp^2 杂化碳原子，造成 sp^2 杂化峰产生了分裂与宽化。由 sp^2 杂化峰边带的形成可以看出，sp^2 杂化的碳原子较 sp^3 杂化碳原子有较强的

化学位移各向异性，因此 sp^3 杂化的碳原子的自旋晶格弛豫时间 T_1 很长，两个杂化峰的强度出现差别。样品在 200 ℃的温度下真空退火，样品的结构又恢复到面心立方结构。

本工作得到了南京大学徐小农教授在高压实验上的帮助，在此表示衷心的感谢！

References:

[1] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.

[2] Ugarte D. Curling and Closure of Graphitic Networks under Electron Beam Irradiation [J]. Nature, 1992, 359: 707-708.

[3] Rao A M, Zhou P, Wang K A, et al. Photoinduced Polymerization of Solid C60 Films [J]. Science, 1993, 259: 955-957.

[4] Chauvet O, Oszlányi G, Forro L, et al. Quasi-One-Dimensional Electronic Structure in Orthorhombic RbC_{60} [J]. Phys Rev Lett, 1994, 72: 2721-2724.

[5] Iwasa Y, Arima T, Fleming R M, et al. New Phases of C_{60} Synthesized at High Pressure [J]. Science, 1994, 264: 1570-1572.

[6] Núñez-Regueiro M, Marques L, Hodeau J-L, et al. Polymerized Fullerite Structures [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74 (2): 278-281.

[7] Marques L, Hodeau J-L, Núñez-Regueiro M, et al. Pressure and Temperature Diagram of Polymerized Fullerite [J]. Phys Rev B, 1996, 54(18): 12633-12636.

[8] Xu C H, Scuseria G E. Theoretical Predicitions for a Two-Dimensional Rhombohedral Phase of Solid C_{60} [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74(2): 274-277.

[9] Beugos E, Halac E, Weht R, et al. New Superhard Phases for Three-Dimensional C_{60}-Based Fullerites [J]. Phys Rev Lett, 2000, 85(11): 2328-2331.

[10] Makarova T L, Sundqvist B, Hohne R, et al. Magnetic Carbon [J]. Nature, 2001, 413: 716-718.

[11] Sundqvist B. Fullerenes under High Pressures [J]. Advances in Physics, 1999, 48(1): 1-134.

[12] Oszlanyi G, Forro L. Two-Dimensional Polymer of C_{60} [J]. Solid St Commun, 1995, 93: 265-267.

[13] Kälber T, Zimmer G, Mehring M. Phase Separation and Phase Transitions in KC_{60}: A ^{13}C NMR Study [J]. Phys Rev B, 1995, 51: 16471-16474.

[14] Their K-F, Zimmer G, Mehring M, et al. NMR Investigation of the Electronic Structure of the RbC_{60} Polymer Phase [J]. Phys Rev B, 1995, 53: 496-499.

Synthesis and Characterization of Two-Dimensional Rh-C_{60} Polymer

WANG Su-Qin[1,2], GU Min[2]

(1. *Department of Mathematical and Physical Science, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang* 222005, *China*;
2. *National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing* 210093, *China*)

Abstract: A rhombohedral two-dimensional (2D-Rh) C_{60} polymer has been successfully synthesized by cubic press methods under the conditions of 6 GPa and 700 ℃. X-ray diffraction (XRD) and nuclear magenatic resonance (NMR) were performed to characterize the samples. XRD spectrum indicates that the C_{60} polymer is rhombohedral, and sp^3 bonds have formed between adjacent fullerene molecules via [2+2] cycloaddition reaction. ^{13}C MAS NMR spectrum shows a broadened peak at δ145, which has two sidebands, and one small peak at about δ72. The broadening of the peak at δ145 could be related to the presence of inequivalent sp^2 sites and structure disorder. The sidebands of the peak at δ145 show the large structure anisotropy of the corresponding carbons. The peak at δ72 indicates the presence sp^3 bond of adjacent C_{60} molecules.

Key words: C_{60}; polymer; high temperature and high pressure; X-ray diffraction; nuclear magenatic resonance