

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГАЗА, ВЫДЕЛЯЕМОГО ПРИ НАГРЕВЕ ДОПИРОВАННОГО МЕТАНОМ ФУЛЛЕРИТА C₆₀

Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Баскаков С.А., Сурсаева В.Г.⁽¹⁾, Щур Д.В.⁽²⁾

Институт проблем химической физики Российской Академии наук,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия.

⁽¹⁾Институт физики твердого тела Российской Академии наук,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия.

⁽²⁾Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

Введение

Недавно было установлено, что наноструктурированный одностенный углерод может быть использован в качестве среды для хранения метана [1]. Емкость по метану, которая достигается в этом материале, составляет 160 см³/см³ при давлении 3.5 МПа и температуре 30 °С, что превышает известное требование Департамента Энергетики США - 150 см³/см³. Большую роль в сорбционной емкости таких материалов играют пространство (поры) между выпуклыми поверхностями графеновых листов, чешуек или замкнутых фуллереноподобных образований.

Нами была разработана методика, которая позволяет вводить малые молекулы в поры фуллерита в процессе осаждения последнего из раствора при низкой температуре [2]. В настоящей работе мы описываем первые опыты по исследованию фуллерита, содержащего небольшое количество метана – приблизительно 1 см³/см³. Отметим здесь, что образец с таким содержанием метана был получен температуре 23 °С и давлении всего 100 КПа. Удивительным образом оказалось, что метан удерживается в материале фуллерита вплоть до начала сублимации последнего, происходящей с заметной скоростью, как известно, при температурах выше 500 °С.

Описание эксперимента

Эксперимент по осаждению фуллерита из раствора заключался в следующем. Раствор фуллерита в 1,2-дихлорбензоле (ДХБ) (10 мг/мл) насыщали метаном путем пробукивания в течение нескольких часов. Затем в раствор добавлялся изопропиловый спирт (ИПС), объем которого приблизительно в 5 раз превышал объем первичного раствора. ИПС также предварительно насыщали метаном. Процесс высаливания продолжался до тех пор, пока раствор не становился светлым. Затем

образовавшуюся взвесь отфильтровывали. Собранный на фильтре порошок фуллерита сушился на воздухе в течение 5-10 часов. Концентрацию метана определяли волюмометрическим методом после высокотемпературного нагрева образца (550 °С) и конденсации высших углеводородов.

Структура полученных осадков определялась из анализа ИК спектров и рентгеновских дифрактограмм. Анализ состава газов, образующихся при нагреве исследуемых осадков, осуществляли с помощью масс-спектрометра. Метан практически не конденсируется при температуре жидкого азота и низком давлении. Поэтому анализируемый газ, содержащий заметное количество ИПС, пропускали через азотную ловушку. Это упрощало интерпретацию полученных спектров.

Результаты и их обсуждение

Полученные образцы представляли собой порошки коричневого цвета. Микроскопические исследования показали, что порошки состоят из достаточно крупных (до нескольких мм) разнообразных частиц с неровными краями, шероховатой, слоистой поверхностью и отсутствием зеркальных плоскостей, характерных для монокристаллов. В ИК спектре исследуемого образца помимо четырех характерных полос поглощения (*nn*) фуллерита присутствуют также *nn*, которые можно отнести к ИПС и ДХБ. Полос поглощения, которые можно было бы связать с присутствием в образце метана, обнаружено не было, что обусловлено низкой концентрацией метана. Параметр *гук* решетки (*a*₀) для исследуемого образца составляет 14.22 ± 0.01 Å (для образца, полученного сублимацией, *a*₀ = 14.16 ± 0.01 Å).

На рис.1 представлены масс-спектры газа, выделяющегося при нагреве образца. При температуре нагрева от 20 до 70 °С наиболее

интенсивным в спектре является пик с $m/z = 28$, который можно приписать ионам $[N_2]^+$ или $[CO]^+$. Однако, больший вклад в интенсивность этого пика следует приписать все-таки ионам $[N_2]^+$, поскольку в спектре присутствует также пик с $m/z = 14$ и практически отсутствует пик с $m/z = 12$. В спектре практически отсутствуют пики, которые можно было бы связать с ИПС и ДХД. Связано это, конечно, с тем, что эти молекулы конденсируются в азотной ловушке.

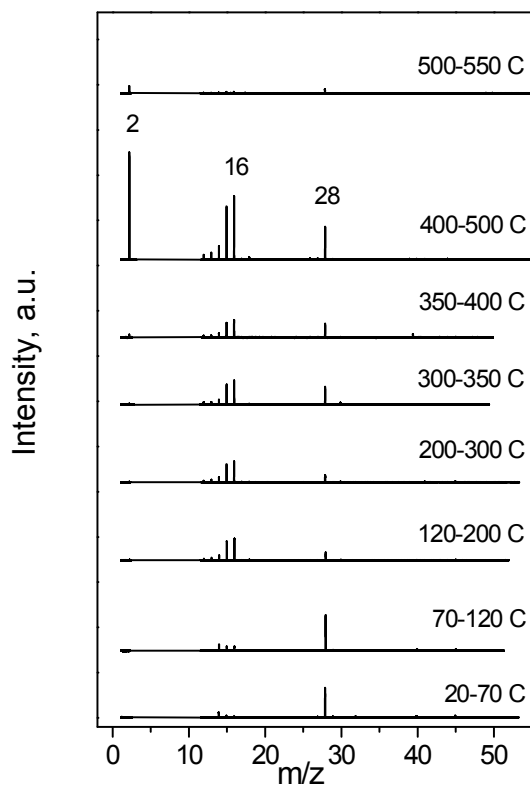


Рис.1. Масс-спектры газа, выделенного исследуемым образцом. Ввод газа в ионизационную камеру масс-спектрометра проводили после его охлаждения в азотной ловушке.

Масс-спектр в области $m/z = 16$ представлен 2-мя пиками с $m/z = 15,995$ и $16,031$. В соответствии с известными данными о точных значениях атомных масс (см., например, [3]) пик с меньшей массой относится к иону $[O]^+$, а пик с большей массой и интенсивностью – к иону $[CH_4]^+$. На следующем этапе нагрева ($70-120^\circ C$) относительная интенсивность пика, определяемого ионами $[O]^+$, еще больше уменьшается. Начиная с температурного интервала ($120-200^\circ C$) и вплоть до ($350-400^\circ C$) интенсивность пика с $m/z = 16$ становится самой интенсивной в спектре. Более того, отношение интенсивностей пиков $16:15:14:13$

оказывается практически таким же, как в спектре чистого метана. В интервале $400-500^\circ C$ мы наблюдаем самую высокую концентрацию газов, которые не конденсируются при температуре жидкого азота. Самую высокую интенсивность при этом имеет пик с $m/z = 2$. При температуре выше $500^\circ C$, когда с заметной скоростью происходит сублимация фуллерена (это видно по появлению вначале коричневой, а затем все более темной пленки на холодной части кварцевой ампулы), содержание в газовой фазе таких молекул как водорода и метана резко падает.

Выводы

Масс-спектрометрически было показано, что из фуллерита, интеркалированного метаном в процессе высаливания, метан выделяется в диапазоне температур от комнатной до $550^\circ C$, причем наибольшее давление метана над фуллеритом достигается в диапазоне температур $400-500^\circ C$, когда с уже заметной скоростью происходит сублимации молекул фуллерена. Однако, однозначно утверждать, что выделяется метан, который был захвачен при формировании решетки фуллерита, можно только до температуры $300^\circ C$. При более высоких температурах в исследуемом фуллерите начинаются химические превращения, природа которых пока не ясна. Установлено, что при температуре $400^\circ C$ и выше в газовой фазе над образцом присутствует молекулярный водород.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32796) и INTAS (03-51-3779).

Литература

1. E. Bekyarova, K. Murata, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, H. Tanaka, H. Kahoh, K. Kaneko. "Single-Wall Nanostructured Carbon for Methane Storage" *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, No 20, p. 4681-4684.
2. Yu. M. Shul'ga, V. M. Martynenko, S. A. Baskakov, E. V. Skokan, I. V. Arkhangelskii, D. V. Schur, A. P. Pomytkin, "Preparation of fullerites by the method of precipitation by alcohols from toluene solution", Proceedings of VIII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Sudak-Cremia-Ukraine, September 14-20, 2003, pp. 582-583.
3. G. Audi, A. H. Wapstra "The 1993 atomic mass evaluation (I). Atomic mass table" *Nuclear Physics*, A565 (1993) p. 1-65.