

Спектр газов, выделяющихся при ступенчатом нагреве дейтерированных под давлением однослойных углеродных нанотрубок

Ю. М. Шульга, И. О. Башкин⁺¹, А. В. Крестинин, В. М. Мартыненко, Г. И. Зверева, И. В. Кондратьева⁺,
Ю. А. Осипьян⁺, Е. Г. Понятовский⁺

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

⁺ Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 9 ноября 2004 г.

На различных ступенях нагрева до 550 °С в вакууме измерены масс-спектры газов, выделяющихся из однослойных углеродных нанотрубок, насыщенных дейтерием под давлением 5 ГПа при температурах до 500 °С (10.8 масс. % D). Обнаружено, что при температурах до 400 °С в спектрах преобладают углеводороды, а при 500–550 °С главными компонентами спектров становятся молекулы D₂ и HD. Изменение спектров с температурой согласуется с существующим предположением о том, что основная часть водорода в гидрированных под давлением и возвращенных к нормальным условиям однослойных углеродных нанотрубок (ОНТ) присутствует в молекулярной форме. Низкие температуры выхода углеводородов свидетельствуют о меньших кинетических барьерах на пути выхода углеводородов по сравнению с молекулами D₂. Анализ формы спектральных пиков показывает высокую гидрофильность гидрированных ОНТ, в то время как сорбция кислорода из атмосферы по сравнению с сорбцией воды незначительна.

PACS: 61.46.+w, 61.48.+c, 62.50.+p, 78.30.Na

В работе [1] посредством термообработки однослойных углеродных нанотрубок (ОНТ) и графитовых нановолокон при температуре 450 °С и давлении водорода 9 ГПа и последующей закалки в жидкий азот были получены образцы с содержанием водорода 6.7–7.0 масс. % H. Измерения зависимости давления газа, выделяющегося в замкнутый объем при непрерывном нагреве гидрированных ОНТ, показали, что небольшая часть газа (0.45 вес. % в расчете на чистый водород) уходит из образца при температурах до ~50 °С, а выход основной части газопродуктов начинается около 500 °С, достигая к 650 °С величины 5.6 масс. % в расчете на водород. По данным элементного анализа содержание водорода после гидрирования ОНТ под давлением и возвращения к нормальным условиям было заметно выше, 6.8 масс. % H, поэтому допускалось, что часть водорода при нагреве может выделяться в форме углеводородов с атомным отношением H/C > 2. Изучение частично и полностью дегазированных продуктов методами ИК спектроскопии и рентгеновской дифракции [1] показало, что ковалентными C–H связями в гидрированных под давлением наноструктурах присоединяется не более 40 % поглощенного водорода. Большая часть

водорода находится в состоянии, которое в ИК спектрах неактивно.

Целью настоящей работы было определение состава газов, выделяющихся при нагреве гидрированных ОНТ, методом масс-спектрометрии. Помимо сведений о характере газовой выделения, эти данные позволяют судить о состоянии водорода в ОНТ. Чтобы уменьшить и насколько возможно учесть вклад окружающей атмосферы и других методических факторов, для насыщения ОНТ в этой работе использовали тяжелый изотоп водорода, дейтерий. В отличие от предыдущей работы [1] мы понизили давление насыщения водородом до 5 ГПа.

Методика. Углеродные нанотрубки синтезированы электродуговым методом с использованием никель-иттриевого катализатора. Первичные продукты конденсации, содержащие 10–15 масс. % ОНТ, очищали от аморфного углерода и металла-катализатора многократным окислением на воздухе при температурах до 550 °С, чередуемым с промывкой в соляной кислоте. По данным микросондового анализа, металлическими примесями в очищенных нанотрубках являлись катализаторы Ni и Y, а также Cu и Zn в соотношении Ni : Y : Cu : Zn = 1 : 1.5 : 0.6 : 0.7. Суммарное количество металлов не превышало 1 масс. %. Несгораемый остаток при сжигании навески образца в кис-

¹) e-mail: bashkin@issp.ac.ru

лорде совпадал с суммарным количеством окислов в пределах $\pm 30\%$. Структуры продуктов конденсации и продуктов очистки были изучены ранее методами электронной микроскопии высокого разрешения, оптической микроскопии и абсорбционной оптической спектроскопии в диапазоне 200–1400 нм [2, 3]. Чувствительность абсорбционных спектров в ближнем ИК диапазоне к чистоте продукта [3, 4] была использована для количественного определения содержания ОНТ, в образцах данной партии составлявшего 80–85 масс.%. По данным электронно-микроскопического исследования в качестве основной примеси в материале содержались частицы графитизированной сажи и графитовые блоки размером до 10–15 мкм, а сами нанотрубки имели узкое распределение по диаметру около среднего значения 1.5 нм. Нанотрубки в образце содержались в сильно агрегированном состоянии в виде тяжёлых, пленок-микрористаллов и ковров, имеющих поликристаллическую структуру.

Для насыщения дейтерием навеску ОНТ массой 95 мг и навеску AlD_3 массой 130 мг (источник дейтерия) поместили в медную ампулу, разделив их водородопроницаемой мембраной из палладиевой фольги толщиной 0.02 мм. Для создания высокого давления использовали камеру типа профилированных наковален. Разложение AlD_3 осуществили, нагрев ампулу до 350°C под давлением 1.5 ГПа, затем давление повысили до конечного значения 5 ГПа. Дейтерирование ОНТ протекало во время двухступенчатой выдержки при $T = 350^\circ\text{C}$ в течение 21 ч, затем при $T = 460\text{--}490^\circ\text{C}$ в течение 9 ч, после чего камеру охладили до комнатной температуры и разгрузили. Операции по загрузке ОНТ в медную ампулу и извлечению проводили на воздухе, в остальное время до испытаний образцы хранили герметично упакованными. Подробнее методика гидрирования описана в работе [5], где ее применяли для синтеза гидрофуллеренов C_{60} .

Анализ состава дейтерированного образца проводили, сжигая навески массой около 3 мг в токе кислорода при 1100°C и определяя массы образовавшихся CO_2 и D_2O . Поправку на примесь водорода не вносили. По результатам двух тестов дейтерированные ОНТ содержали 10.8 ± 0.1 масс. % D.

Масс-спектры газов, выделяемых исследуемым образцом при нагреве в вакууме, регистрировали с помощью масс-спектрометра МИ 1201В. Ионизацию газа в ионном источнике спектрометра осуществляли пучком электронов с энергией 70 эВ. Для получения газовой фазы навеску дейтерированных ОНТ массой около 80 мг поместили в кварцевую ампулу пиролизера, соединенную с системой напуска масс-спектро-

метра через вентиль тонкой регулировки. Кварцевую ампулу с образцом откачивали в течение суток до давления около $2 \cdot 10^{-5}$ Па, чтобы удалить из образца поверхностные и слабосвязанные примеси. После откачки ампулу изолировали от вакуумной системы и в 5 ступеней осуществили нагрев образца до 550°C . На каждой ступени образец выдерживали при фиксированной температуре в течение 3 ч, затем открывали вентиль тонкой регулировки и проводили масс-спектрометрический анализ собравшегося в ампуле газа. После анализа кварцевую ампулу снова откачивали до высокого вакуума, закрывали вентиль и нагревали образец до следующей температуры. Измерения проводили в интервале $1 \leq m/z \leq 90$, где m – атомная масса, z – заряд иона. Разрешающая способность спектрометра составляла приблизительно 0.08 %.

Результаты и обсуждение. Масс-спектры газов, выделившихся на разных ступенях нагрева дейтерированных ОНТ, представлены на рис.1. При температурах до 400°C основной составляющей га-

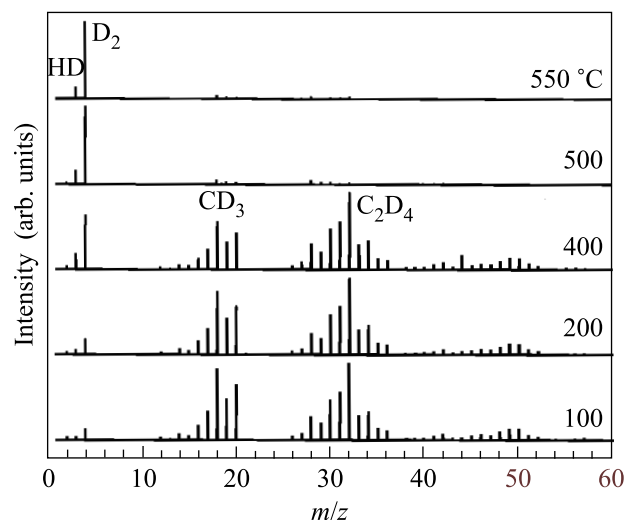


Рис.1. Масс-спектры газовой фазы над образцом дейтерированных ОНТ, измеренные при ступенчатом нагреве до указанных температур. Спектры ограничены величиной $m/z = 60$ из-за незначительной интенсивности пиков тяжелых ионов. Идентификация сильнейших пиков дана условно (см. текст)

зовой фазы является смесь углеводородов. В состав смеси входят как дейтерированные углеводороды, о чем свидетельствует высокая интенсивность пиков с $m/z = 17\text{--}20$ и $m/z = 31\text{--}36$, так и соединения, включающие легкий изотоп, поскольку в спектрах присутствуют пики с нечетными массовыми числами. Первый из этих фактов означает, что измеренные спектры описывают свойства образца, а не

вклады методических факторов, второй факт является признаком присутствия в исходных ОНТ или в источнике дейтерия, AlD_3 , примеси легкого изотопа водорода или его соединений, участвующих в реакциях в процессе термобарообработки.

Наличие небольшой примеси протия как в исходных ОНТ, так и в AlD_3 , было подтверждено в отдельных опытах. Поскольку AlD_3 и ОНТ при дейтерировании были разделены Pd мембраной, примесь протия или его соединений в AlD_3 (суммарно около 2%) не затрудняет интерпретацию спектров в данной работе. Источником примесей в ОНТ могли быть растворители и среды, используемые на стадиях получения и очистки. Максимальную интенсивность в спектре исходных ОНТ, нагретых до 100°C , имел пик с $m/z = 31$ (отвечает иону $[\text{CH}_3\text{O}]^+$), довольно интенсивными также были пики с $m/z = 45, 59$ и 74 . Происхождение этих пиков следует связать с фрагментацией диэтилового эфира, нельзя исключить и присутствие примеси ацетона. Оба растворителя использовались на стадии осушения ОНТ. При температурах 200°C и выше наиболее интенсивными становятся пики с $m/z = 44$ ($[\text{CO}_2]^+$) и 28 ($[\text{CO}]^+$). В спектрах дейтерированных ОНТ на рис.1 пики с перечисленными значениями m/z имеют низкую или нулевую интенсивность, и поэтому примеси этого типа можно рассматривать прежде всего как источник протия.

Наиболее заметной особенностью спектров на рис.1 является резкое отличие состава газовой смеси при температурах сбора до 400°C и выше. Концентрация молекул D_2 в газовой фазе растет с увеличением температуры от 100 до 400°C . В спектрах, снятых после нагрева до 500 и 550°C , пики с $m/z = 4$ и 3 (m – масса, z – заряд иона) имеют подавляющую интенсивность. Следовательно, при этих температурах в газовой фазе присутствуют в основном молекулы D_2 и HD . Такое изменение вида спектра с температурой не противоречит предположению, сделанному в работе [1], что в гидрированных под давлением ОНТ большая часть водорода присутствует в молекулярной форме. Действительно, можно оценить, исходя из термодинамических данных [6], что для системы $\text{C}-\text{H}$ при $T = 500^\circ\text{C}$ и давлении около 0.1 МПа равновесной является атмосфера $0.47\text{CH}_4:0.53\text{H}_2$ с незначительной примесью других углеводородов. Если бы в образцах дейтерий был присоединен к углеродным фрагментам ковалентными связями, следовало бы ожидать, что доли дейтерометана и молекул D_2 в высокотемпературных спектрах были бы сравнимы. Экспериментально наблюдается, что при $500-550^\circ\text{C}$ доля CD_4 падает почти до нуля, и это косвенно

свидетельствует не только об отсутствии ковалентно связанного дейтерия, но и о практически полном отсутствии химического травления дейтерием стенок нанотрубок.

Рассмотрим структуру спектров более детально. До 400°C в спектрах выделяются две группы пиков с максимальными отношениями m/z в группе 20 и 36, что соответствует дейтерометану и дейтероэтану. Пики с $m/z > 52$ (дейтеропропан) незначительны по интенсивности. В первой группе два пика, $m/z = 17$ и $m/z = 18$, имеют отчетливую внутреннюю структуру, допускающую надежную интерпретацию.

Спектр вблизи $m/z = 17$ (рис.2а) хорошо описывается как наложение двух гауссовых пиков с цент-

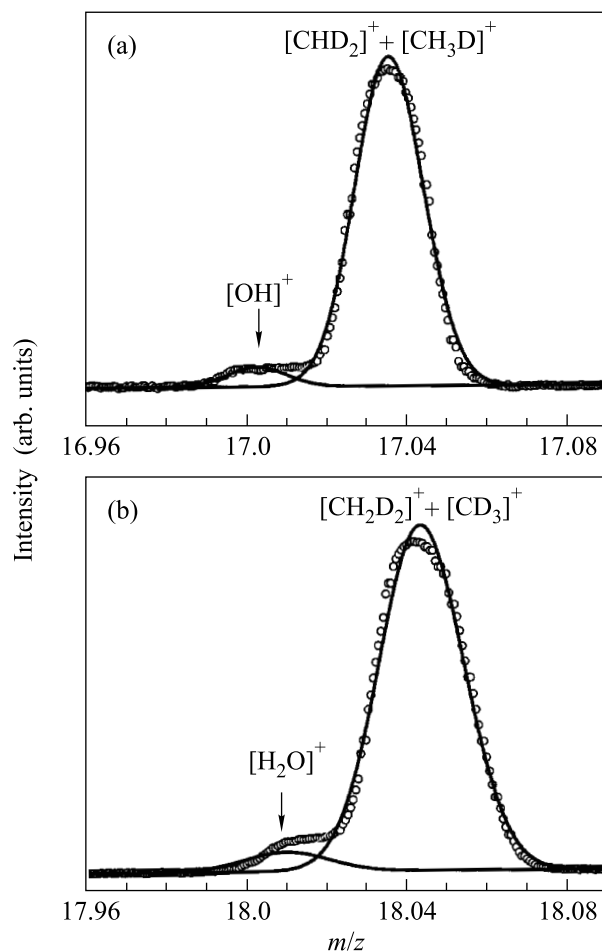


Рис.2. Структура пиков вблизи $m/z = 17$ (а) и 18 (б) в масс-спектре, измеренном при нагреве до 100°C

рами тяжести при $m/z = 17.00275$ и 17.03598 . Более интенсивный пик обусловлен ионами $[\text{CHD}_2]^+$ с табличным значением $m/z = 17.03602913$ [7, 8] (здесь и далее табличные значения [7] выделены курсивом), возможны также небольшие вклады двухза-

рядных ионов $[C_2D_4H_2]^{2+}$ (17.03602913) и $[C_2D_5]^{2+}$ (17.03525555). Меньший пик соответствует ионам $[OH]^+$ с табличным значением $m/z = 17.00274019$. Интенсивность пика иона $[OH]^+$ составляет около 5% от интенсивности основного пика. Из этих данных можно заключить следующее. Поскольку на рис.1 интенсивности пиков с $m/z = 17$ близки к интенсивностям пиков с $m/z = 34$, можно полагать, что главный вклад в пик с $m/z = 17$ дают однозарядные ионы $[CHD_2]^+$, включающие как дейтерий, так и протий. Содержание воды в образце, либо изначально присутствовавшей в ОНТ, либо захваченной при манипулировании с образцом на открытом воздухе, очень мало, если учесть, что в работе [1] газоразделение от комнатной температуры до 400 °C по сравнению с полным газоразделением в интервале до 550 °C не превышало 2%.

Аналогичную форму пика с плечом имеют спектры и вблизи $m/z = 18$ (рис.2b). Разложение на гауссианы дает два пика с центрами тяжести при $m/z = 18.0093$ и 18.04348 . Второй, более интенсивный пик на рис.2b, мы связываем с ионами $[CD_3]^+$ (18.04230666) и $[CH_2D_2]^+$ (18.04385482). С учетом интенсивности пика, который выше мы приписали ионам $[OH]^+$, интенсивность пика с $m/z = 18.0093$ можно объяснить присутствием только ионов $[H_2O]^+$ (18.0105654). Вклад ионов $[DO]^+$ (18.00901722) рассматривать в данном случае не нужно, несмотря на надлежащую величину m/z . Это следует из того, что пик, центрующийся вблизи $m/z = 20.05$, не имеет особенностей, в то время как разрешение спектрометра позволяет надежно различить пики, соответствующие ионам $[CD_4]^+$ (20.05640888) и $[D_2O]^+$ (20.02311946). Пик с $m/z = 19$ также не имеет особенностей, которые можно было бы связать с присутствием молекул НДО.

Проведенное рассмотрение структуры пиков исключает участие примесных молекул воды в процессе дейтерообмена при термобарической обработке. В таком случае наиболее вероятным путем появления примеси H_2O является абсорбция дейтерированным образцом воды из атмосферы. Этот факт является количественным свидетельством гидрофильности гидрированных углеродных наноструктур.

Перейдем к рассмотрению наиболее интенсивного пика в спектрах 1–3 (рис.1). Это пик с $m/z = 32$. Можно было бы ожидать, что помимо ионов углеводородов, таких как $[C_2D_4]^+$ (32.05640888), $[C_2D_3H_2]^+$ (32.05795704) и $[C_2D_2H_4]^+$ (32.05950520), вклад в интенсивность этого пика дают также ионы $[O_2]^+$ (31.98983004). Молекулы кислорода O_2 , как и молекулы воды, могут сорбироваться на образце при его

контакте с воздухом. Показанный на рис.3 профиль спектра вблизи $m/z = 32$ представляется одиночным

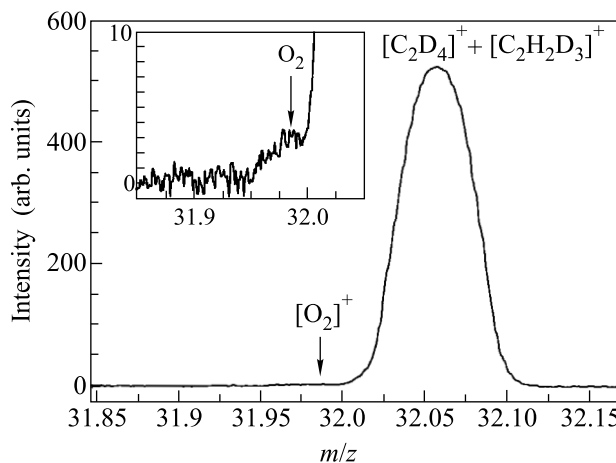


Рис.3. Структура пика вблизи $m/z = 32$ в масс-спектре, измеренном при нагреве до 100 °C

пиком с центром тяжести при $m/z = 32.0572$. С наличием кислорода можно было бы связать небольшую особенность около $m/z = 31.986$ (на вставке), однако ее интенсивность сравнима с уровнем фона и составляет менее 0.5% интенсивности основного пика. Следовательно, сорбция молекул кислорода из атмосферы дейтерированными ОНТ является менее эффективной по сравнению с сорбцией воды.

Пики углеводородов и их фрагментов (рис.1) имеют большую интенсивность во всех спектрах на стадиях нагрева от 100 до 400 °C, и только при 500 °C доля молекулярного дейтерия в газовой фазе становится подавляющей. По-видимому, дейтерированные углеводороды образуются на стадии насыщения ОНТ дейтерием. Они удерживаются образцом в течение длительного вакуумирования при комнатной температуре, но удаляются при более низких температурах, чем молекулы D_2 . Следовательно, кинетические барьеры на пути выхода углеводородов должны быть меньше, чем для молекул D_2 , что предполагает различие позиций молекул углеводородов и молекул D_2 в структуре дейтерированных ОНТ.

Еще одна закономерность проявляется при сравнении интенсивностей пиков с четными и нечетными массовыми числами. Она иллюстрируется таблицей, где представлены абсолютные и относительные интенсивности пиков, обусловленных ионами с $m/z = 1, 2, 3$ и 4 . Из таблицы видно, что относительная доля ионов, где один атом дейтерия замещен протием, уменьшается с увеличением температуры сбора газа. Похожее изменение с температурой можно заметить, если сравнивать соотношения ин-

Экспериментальные интенсивности пиков, соответствующих ионам дейтерия и водорода. В скобках приведены величины, нормированные на интенсивности пиков $[D_2]^+$ в соответствующих спектрах (в %)

$T, ^\circ C$	$m/z = 1$	$m/z = 2$	$m/z = 3$	$m/z = 4$
	$[H]^+$	$[H_2]^+, [D]^+$	$[HD]^+$	$[D_2]^+$
100	1.5 (2.1)	15.3 (21)	17.5 (24)	73.1 (100)
200	2.7 (1.6)	19.8 (12)	42.7 (26)	166.2 (100)
400	2.5 (0.5)	22.6 (5)	134.1 (27)	489.7 (100)
500	4.5 (0.2)	37.1 (2)	349.3 (17)	2056.6 (100)
550	3.4 (0.1)	43.1 (1)	667.2 (15)	4553.1 (100)

тенсивностей соседних пиков углеводородов в спектрах 100–400 °C на рис.1. Возможно, эту закономерность следует связывать с большей массой изотопа D и, соответственно, с большим временем для диффузии из образца, а не с избирательностью ОНТ по отношению к поглощению молекул разного изотопного состава.

Работа выполнена при поддержке проектов Российского фонда фундаментальных исследований # 03-02-16011 и МНТЦ # 2760, комплексной программы РАН и ГМК “Норильский никель”

по водородной энергетике, программы Миннауки “Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров” и программы ОФН РАН “Новые материалы и структуры”.

1. И. О. Башкин, В. Е. Антонов, А. В. Баженов и др., Письма в ЖЭТФ **79**, 280 (2004) [JETP Lett. **79**, 226 (2004)].
2. A. V. Krestinin, A. V. Raevskii, N. A. Kiselev et al., Chem. Phys. Lett. **381**, 529 (2003).
3. A. V. Krestinin, N. A. Kiselev, A. V. Raevskii et al., Eurasian Chem. Tech. J. **5**, 7 (2003).
4. I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang et al., J. Phys. Chem. **B105**, 8297 (2001).
5. V. E. Antonov, I. O. Bashkin, S. S. Khasanov et al., J. Alloys Compounds **330-332**, 365 (2002).
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник, т. 2, кн. 2, под ред. В. П. Глушко, М.: Изд. АН СССР, 1979.
7. Н. А. Шеховцов, Магнитные масс-спектрометры (устройство и методы измерений), М.: Атомиздат, 1971.
8. G. Audi and A. H. Wapstra, Nuclear Physics **A565**, 1 (1993).