

## О термическом разложении дейтерофуллерита $C_{60}D_{19}$

© Ю.М. Шульга, В.М. Мартыненко, Б.П. Тарасов, В.Н. Фокин, В.И. Рубцов, Н.Ю. Шульга, Г.А. Красочка, Н.В. Чапышева, В.В. Шевченко, Д.В. Щур\*

Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

\* Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,  
Киев, Украина

E-mail: shulga@icp.ac.ru

Газофазные продукты термического разложения дейтерофуллерита  $C_{60}D_{19}$  изучены методом масс-спектрометрии. Установлено, что над образцом дейтерофуллерита, нагретым до температуры 773 К, находится не только  $D_2$ , но также метан  $CD_4$  и бензол  $C_6D_6$ . Более того, молекулы дейтероуглеродов присутствуют в газовой фазе уже при 673 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 00-03-32106).

Проблема разложения гидрофуллеренов ( $C_{60}H_x$ ) интересна прежде всего с точки зрения перспективы использования материалов на основе фуллерена в качестве среды для аккумуляции водорода. Методом термогравиметрического анализа было установлено, что при нагреве в инертной среде вес образца  $C_{60}H_x$  начинает уменьшаться при 723 К [1–3]. В качестве продуктов термического разложения гидрофуллеренов наблюдали водород и фуллерен. Так, авторы работы [4] сообщают о полной обратимости образования  $C_{60}H_2$  при анодном окислении пленок  $C_{60}$ , нанесенных на графитовый электрод. Заключение об обратимости процесса гидрирования фуллеренов сделали авторы работы [5]. В то же время в работе [6] было установлено, что в продуктах термического разложения  $C_{60}D_{24}$  при 823 К присутствуют не только молекулы фуллерена, но и примесь, которая методом ИК-спектроскопии была идентифицирована как полимер фуллерена. В работе [3] в качестве одного из газофазных продуктов разложения  $C_{60}H_{18.7}$  при температурах выше 823 К был обнаружен метан.

В настоящей работе мы поставили своей целью изучить продукты термического разложения дейтерофуллерита (твердого дейтерофуллерена) методом масс-спектрометрии. Дейтерофуллерит в качестве объекта исследования был выбран для того, чтобы иметь возможность отличить продукты термического разложения от углеводородных примесей, иногда оказывающихся в системе вследствие десорбции с холодных стенок, участков с вакуумной смазкой и/или остаточных паров форвакуумных насосов.

### 1. Особенности эксперимента

Дейтерофуллериты получались по методике, описанной в [7]. Для исследования был выбран поликристаллический образец брутто-состава  $C_{60}D_{19}$ , который имел ГЦК-решетку с параметром  $a = 14.71 \text{ \AA}$ .

Масс-спектры газов изучались с помощью спектрометра МИ 1201В. Измерения проводились в диапазоне

отношений массы анализируемого иона к его заряду в атомных единицах  $m/z$  от 4 до 90. Ионизация осуществлялась электронным ударом (энергия электронов 70 eV). Регистрировались положительно заряженные ионы.

Для получения газовой фазы навеска дейтерофуллерита (16–40 мг) помещалась в кварцевую ампулу пиролизера, которая была соединена через вентиль тонкой регулировки с системой напуска масс-спектрометра. После предварительного отжига образца (373 К, 1 h) ампулу и систему напуска откачивали приблизительно до  $1 \cdot 10^{-6}$  Торг. В настоящей работе во всех опытах сбор газа в предварительно откачанную ампулу начинали с температуры, равной 373 К. По этой причине на приводимых масс-спектрах обозначена только температура, при которой заканчивали сбор газа и начинали масс-спектрометрический анализ.

### 2. Полученные результаты и их обсуждение

Как видно из таблицы, в спектре газофазных продуктов разложения дейтерофуллерита, нагретого до температуры 773 К, помимо пика дейтерия  $D_2^+$  ( $m/z = 4$ ) присутствует довольно интенсивный пик с  $m/q = 20$ , который мы связываем с ионом  $CD_4^+$ . Отметим, что пиков с  $m/z = 4$  и 20 в остаточных газах масс-спектрометра и кварцевого сосуда не наблюдалось. Нет таких пиков и в продуктах предварительной дегазации образцов исследуемого дейтерофуллерита. Однако если предварительно обезгаженный при 373 К образец нагревать не до 773 К, а до температуры 673 К, то в спектре уже можно видеть пик с  $m/z = 20$ . Здесь необходимо отметить, что общее количество газа, выделяющегося из образца при 673 К, существенно меньше, чем при 773 К. Оценки давления в используемой кварцевой ампуле при приблизительно одинаковой массе образца дают значения  $10^{-2}$  Торг при 673 К и 2–5 Торг при 773 К. Эти значения согласуются с интенсивностями пиков на масс-спектрах.

Масс-спектры (электронный удар, 70 eV) газовой фазы над дейтерофуллеритом, нагретым до 673 и 773 К

<i>m/z</i>	<i>I</i> , rel. units		Отнесение [ион] <sup>+</sup> , (исходная молекула)
	<i>T</i> = 673 К	<i>T</i> = 773 К	
4		300	[D <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
12	2	95	
13		5	
14	11	357	
15	3	33	
16	24	910	
17	10	460	
18	139	9100	[CD <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , (CD <sub>4</sub> )
19	22	1170	
20	280	13 500	[CD <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , (CD <sub>4</sub> )
21		142	
22		7	
24		25	
25		3	
26	10	187	[C <sub>2</sub> D] <sup>+</sup> , (C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> )
27	5	59	
28	72	3826	[C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , (C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
29	8	141	
30	84	3800	[C <sub>2</sub> D <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , (C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> )
31	20	580	
32	323	8700	[C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , (C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> )
33	13	357	
34	67	1850	[C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , (C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> )
35	18	267	
36	75	3667	[C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , (C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> )
37		43	
38		23	
39	2	3	
40	3	40	
41	4	10	
42	7	153	
43	5	13	
44	15	718	
45		17	
46		143	
47		10	
48		77	
49		17	
50		150	
51		33	
52		250	[C <sub>2</sub> D <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> , (C <sub>3</sub> D <sub>8</sub> ); [C <sub>4</sub> D <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
53		7	
54		27	[C <sub>4</sub> D <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
80		6	
81		3	
82		18	
83		17	
84	5	138	[C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
85		9	

При 773 К в газовой фазе над C<sub>60</sub>D<sub>19</sub> помимо CD<sub>4</sub> присутствуют также молекулы C<sub>60</sub>D<sub>6</sub>. Об этом свидетельствует пик с *m/z* = 84, который является наиболее интенсивным в диапазоне 60 ≤ *m/z* ≤ 100. При разложении гидрофуллерита C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> в этой области масс-спектра наиболее интенсивным является пик с *n/z* = 78.

Таким образом, наши данные подтверждают выводы авторов работы [3] о выделении метана при нагреве гидрофуллерена до 773 К. Более того, наши данные указывают также на возможность образования молекул дейтероуглеродов, в том числе бензола-D<sub>6</sub>, при нагреве дейтерофуллерита до 773 К (см. таблицу). Возможно, дейтерометан образуется не из молекул дейтерофуллерена, а из прекурсора, который сформировался на стадии дейтерирования фуллерита. Можно думать, что процесс газофазного дейтерирования (гидрирования) твердого фуллерена приводит не только к образованию дейтеро(гидро)фуллеренов, но и к разрыву замкнутого углеродного каркаса хотя бы у некоторого небольшого количества молекул дейтеро(гидро)фуллеренов. Такой разрыв сопровождается образованием как летучих, так и нелетучих продуктов, часть из которых не покидает решетку фуллерита или дейтерофуллерита. Видимо, эти дейтерированные углеводороды являются причиной, которая объясняет формирование фуллерита с растянутой решеткой при дегидрировании кристаллических гидрофуллеренов [7]. Очевидно, что отношение числа молекул гидрофуллерена, сохранивших замкнутый углеродный каркас, к числу молекул, у которых этот каркас не сохранился, будет определяться параметрами процесса дейтерирования (гидрирования), в первую очередь температурой и давлением газообразного D<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>).

## Список литературы

- [1] Б.П. Тарасов, В.Н. Фокин, А.П. Моравский, Ю.М. Шульга. Изв. РАН. Сер. хим. 7, 1867 (1996).
- [2] Б.П. Тарасов, В.Н. Фокин, А.П. Моравский, Ю.М. Шульга. Изв. РАН. Сер. хим. 4, 679 (1997).
- [3] E.L. Brosa, J. Davey, F.H. Garson, S. Goosfeld. J. Mater. Res. 14, 5, 2136 (1999).
- [4] R. Nozu, O. Matsumoto. J. Electrochem. Soc. 143, 6, 1919 (1996).
- [5] R.E. Hauffler, J. Canciccao, Y. Chai, N.E. Dyrne, S. Flanagan, M.M. Halley, S.C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Nauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl, R.E. Smalley. J. Phys. Chem. 94, 8634 (1990).
- [6] Ю.М. Шульга, Б.П. Тарасов. Письма в ЖЭТФ 68, 3, 239 (1998).
- [7] Ю.М. Шульга, Б.П. Тарасов, В.Н. Фокин, Н.Ю. Шульга, В.Н. Василец. ФТТ 41, 8, 1520 (1999).