

05;07;12

Исследование углеродных графитоподобных структур методом лазерной масс-спектрометрии

© М.А. Ходорковский,¹ С.В. Мурашов,¹ Т.О. Артамонова,¹ Л.П. Ракчеева,¹ С. Любчик,² А.Н. Чусов¹

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

² REQUIMTE, Faculdade Ciência e Tecnologia Universidade Nova de Lisboa, Quinta de Torre, Campus de Caparica,
2829-516 Caparica, Portugal
e-mail: Smurashov@cef.spbstu.ru

(Поступило в Редакцию 5 июля 2011 г. В окончательной редакции 5 октября 2011 г.)

Методом лазерной абляции и времяпролетной масс-спектрометрии исследованы сорбенты, полученные из промышленных отходов, и некоторые углеродные графитоподобные вещества. В масс-спектрах всех соединений наблюдался характерный пик с массой 465 у. Установлено, что он соответствует молекуле с массой 426 у с присоединенным ионом K^+ . Получена экспоненциальная зависимость интенсивности пика иона с $M = 465$ у от величины удельной поверхности сорбентов в пределах от 20 до 1200 м²/г.

Введение

Углеродные адсорбенты широко используются в различных областях жизни: для очистки воды, в медицине, фармацевтике, в пищевой промышленности и т.д. В качестве углеродных адсорбентов применяют активные угли, получаемые карбонизацией с последующей активацией ископаемых углей, древесины, торфа, сажепековых смесей, шунгитовых пород и др. [1–3]. Эффективность сорбентов определяется структурой и развитостью поверхности, характеризуемой величиной удельной поверхности. Одним из информативных методов исследования поверхности углеродных материалов является метод лазерной абляции и времяпролетной масс-спектрометрии [4–6]. С помощью лазера испаряется поверхностный слой, и состав образовавшейся плазмы исследуется в широком диапазоне масс. Из литературы известно, что в результате лазерной абляции углеродных графитоподобных соединений наиболее стабильными частицами являются молекулы типа фуллеренов C_n ($n = 60, 70, \dots$) [7–9] и углеродные кластеры C_n ($n = 8, 16, 20, 24$) и др. [10–12]. Также известно, что атомы металлов охотно присоединяются к углеродным кластерам и фуллеренам, располагаясь либо внутри углеродного кластера (эндоэдральные комплексы), либо снаружи (экзоэдральные комплексы) [13,14]. Существует целое направление исследований соединений графита, интеркалированных при высоких температурах щелочными металлами типа MC_8 , MC_{16} , MC_{24} и т.д. ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) [10–13]. Следует иметь в виду, что при абляции температура поверхности очень высокая, и интеркалирование может идти непосредственно в плазме.

В настоящей работе с помощью метода лазерной абляции и времяпролетной масс-спектрометрии были исследованы углеродные сорбенты и некоторые графитоподобные соединения с целью характеристики поверхностных слоев.

Эксперимент

Исследуемые сорбенты были получены при обработке различных ископаемых углей или сжиганием промышленных отходов. К некоторым из образцов добавлялся карбонат калия, 10% K_2CO_3 (образцы 1, 2, спектры A, B на рис. 1), а некоторые выдерживались в азотной кислоте в течение нескольких суток (образцы 3, 4, спектры C, D на рис. 1). Затем образцы карбонизировались и активизировались водяным паром в течение 1–2 h при температуре 825–850°C. В результате получались сорбенты с развитой поверхностью, характеризующиеся величиной удельной поверхности от 50 до 1300 м²/г, большей или сравнимой с удельной поверхностью шунгита, сажи и других углеродных сорбентов [15,16].

Полученные таким образом сорбенты, а также ряд исходных углеродных соединений, графит, пирографит (НОРГ), фуллерены, фуллереновые сажи были исследованы по методу лазерной масс-спектрометрии. Для

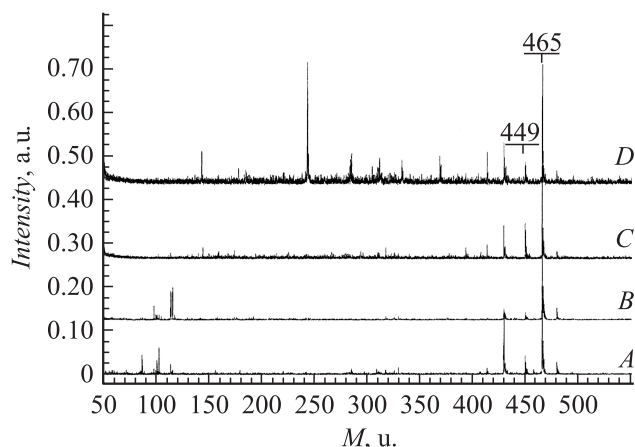


Рис. 1. Масс-спектры положительных ионов, зарегистрированных при абляции образцов различных сорбентов: А — сорбент 1; В — сорбент 2; С — сорбент 3; D — сорбент 4.

получения масс-спектров образцы готовились следующим образом. В процессе пробоподготовки исходный твердотельный образец помещался в один из растворителей (толуол, спирт или вода). Взвесь исследуемого вещества наносилась на поверхность из нержавеющей стали и высушивалась для удаления растворителя. Затем этот образец вносился в высоковакуумную камеру масс-спектрометра. Для абляции использовался импульсный азотный лазер (длина волны излучения 337 nm, длительность импульса 4 ns). Плотность мощности лазерного излучения на поверхности образца составляла 0.3–3 мВт/см². В результате воздействия лазера вблизи поверхности образца образуется плазма, содержащая как нейтральные частицы, так и ионы (положительные и отрицательные). Анализ образовавшихся ионов проводился с помощью времяпролетного масс-спектрометра типа масс-рефлектор [4,5] с разрешением $\Delta m/M \approx 1/3000$ в диапазоне масс до 60 000 u.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 приведены характерные масс-спектры положительных однозарядных ионов для сорбентов 1–4 в области масс $M = 50–500$ u. В качестве растворителя использовались или вода, или этиловый спирт. Как видно из рисунка, характерной особенностью всех масс-спектров является наличие иона с массой 465 u. Как правило, в этих же масс-спектрах наблюдался и другой характерный пик с массой 449 u. Как показали многочисленные эксперименты, появление этих пиков связано с использованием в качестве растворителя воды и спирта. При использовании в качестве растворителя толуола эти пики или очень малы, или вовсе отсутствуют. Пик с массой 465 u также наблюдался в масс-спектрах графита, пирографита (НОРГ), фуллерена и фуллереновой сажи при аналогичных условиях пробоподготовки. Так как спиртовые и водяные экстракты всегда содержат ионы калия и натрия, а ионы щелочных металлов легко присоединяются к углеродным кластерам и фуллеренам [13,14], то можно предположить, что в состав ионов с массами 465 и 449 u входят ионы K^+ и Na^+ соответственно. В этом случае пики с массами 465 и 449 u должны соответствовать молекуле с массой $M = 426$ u (X молекула) с присоединенными ионами калия (масса 39 u) или натрия (масса 23 u). Эти соединения могут образовываться или в процессе пробоподготовки, или в процессе абляции в результате столкновения ионов калия и натрия с нейтральной молекулой с $M = 426$ u.

С целью однозначного подтверждения этой гипотезы были проведены эксперименты, когда специально к взвеси исследуемого вещества в спирту добавлялись соединения щелочных металлов (соли, щелочи и сульфаты Li, K, Rb, Cs). На рис. 2 приведены масс-спектры, полученные при лазерной абляции образцов графита, приготовленных таким образом. Из рисунка видно, что

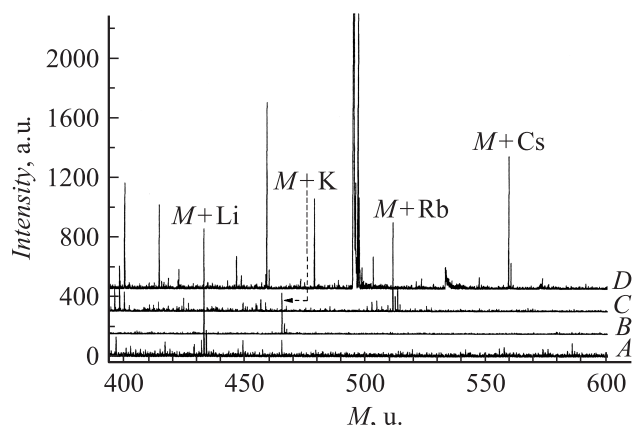


Рис. 2. Масс-спектры графита с добавками соединений щелочных металлов: *A* — соединение с Li; *B* — соединение с K; *C* — соединение с Rb; *D* — соединение с Cs. $M = 426$ u.

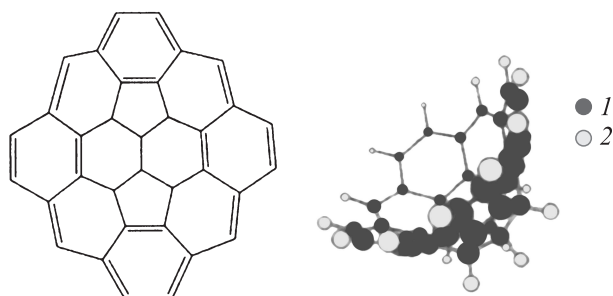


Рис. 3. Гипотетическая структура молекулы $C_{34}H_{18}$ ($M = 426$). 1 — атомы углерода, 2 — атомы водорода.

в каждом из спектров наблюдается характерный пик с массой $M = 433, 465, 511, 559$ u, в зависимости от того, какое соединение щелочного металла было добавлено. На этом основании можно считать установленным, что интересующие нас пики ионов содержат молекулу с массой 426 u ($M = 426 + m$) и ион щелочного металла с массой $m = 7(\text{Li}), 23(\text{Na}), 39(\text{K}), 85(\text{Rb}), 133(\text{Cs})$.

Так как масса 426 u регистрируется для всех исследуемых образцов, в том числе и фуллереноподобных, можно предположить, что молекула с этой массой представляет собой фрагмент устойчивых углеродных каркасов. На рис. 3 изображена структура молекулы $C_{34}H_{18}$ ($M = 426$ u), состоящей из фуллереноподобного кластера C_{34} , в котором все свободные связи заняты атомами водорода. Можно предположить, что это соединение обладает значительной реакционной способностью и что при испарении образца под действием лазерного излучения в молекулы $C_{34}H_{18}$ присоединяют к себе ионы щелочных металлов.

Однако полученная в экспериментах изотопная структура пиков с массой $426 + m$ ясно указывает на то, что в состав этого соединения атомов углерода входит меньше, чем 34. Для определения элементного состава молекулы с массой 426 была проанализирована изотопная структура ионных пиков $426 + m$. Известно, что изо-

топное распределение между двумя главными пиками определяется числом атомов углерода, содержащихся в исследуемой молекуле. Для определения количества атомов углерода в составе молекулы с массой 426 были измерены относительные интенсивности всех пиков в наблюдаемых полосах. Особенное внимание было уделено измерениям изотопной структуры полосы 465. В результате было получено, что интенсивность пика 466 по отношению к пику 465 составляет $(26 \pm 1)\%$, а это означает, что молекула с $M = 426$ должна содержать 23–25 атомов углерода. Аналогичные результаты получены при обработке изотопной структуры ионных пиков 559 ($X + Cs$), 511 ($X + Rb$), 449 ($X + Na$), 433 ($X + Li$). Изотопная структура полос, соответствующих массам 433, 465, 511, 559 *u*, изображена на рис. 4.

Известно [10–12], что при лазерной абляции графитоподобных и фуллереновых соединений образуются кластеры C_n , среди которых для $n = 20–25$ наиболее устойчивыми структурами являются плоские и объемные графитовые структуры C_{20} , C_{24} . Если предположить, что молекула с массой 426 представляет собой углеродный кластер C_{24} с незавершенными связями, которые могут быть заняты атомами водорода и ОН-радикалами, то для этой молекулы можно предложить следующую химическую формулу: $C_{24}(OH)_8H_2$. Структуру таких соединений можно представить, например, как шестигранник в центре и шесть шестигранников вокруг него, а свободные связи по периферии заполнены гидроксильными группами и водородом.

Можно сделать другое предположение, а именно, что соединение с массой 426 не содержит атомов Н и радикалов ОН, а построены из кластера C_n с присоединенными NO-радикалами. Появление NO-радикалов может быть связано с обработкой исходной углеводородов азотной

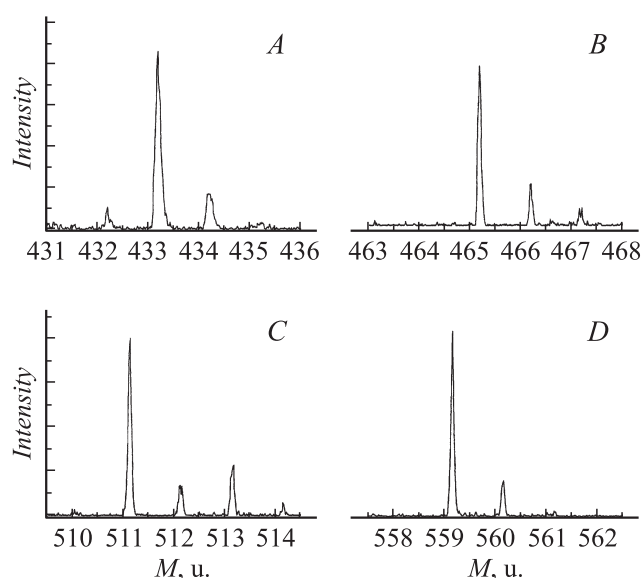


Рис. 4. Изотопическая структура полос, соответствующих массам $M = 426 + m$. А — $M = 433 + m(Li)$; В — $M = 465 + m(K)$; С — $M = 511 + m(Rb)$; D — $M = 559 + m(Cs)$.

Изотопное распределение в масс-спектре для соединения с массой $M = 426 + K^+$ ($m = 39$)

<i>M</i> , <i>u</i>	Эксперимент, %	Расчет	
		$KC_{24}(OH)_8H_2$, %	$KC_{23}(NO)_5$, %
465	100 ± 5	100	100
466	26 ± 2	26.4	26.9
467	10 ± 2	12.2	11.7
468	2.5 ± 0.5	2.6	2.5
469	< 0.4	0.4	0.4

кислотой. В таком случае для соединения с $M = 426$ можно предложить химическую формулу: $C_{23}(NO)_5$. Можно видеть, что соединения с такой химической формулой тоже укладывается в разумную последовательность.

В таблице приведены изотопные распределения в полосе, соответствующей массе $M = 465$ *u*, полученные в экспериментах и рассчитанные для гипотетических ионов $KC_{24}(OH)_8H_2^+$, $KC_{23}(NO)_5^+$. Из таблицы видно, что получено хорошее согласие эксперимента и расчета. Экспериментальные значения изотопных распределений в полосах $426 + m$ ($m = Cs, Rb, Na, Li$) и расчетные для гипотетических ионов $MC_{24}(OH)_8H_2^+$, $MC_{23}(NO)_5^+$ ($M = Cs, Rb, Na, Li$) также удовлетворительно согласуются. Следует отметить тот факт, что, как видно из рис. 4, наблюдаемая изотопная структура полос $511(X + Rb)^+$ и $433(X + Li)^+$, кроме изотопного соотношения C^{13} (1.108%) к C^{14} (98.892%), правильно отражает природное изотопное соотношение Li^6 (7.42%) к Li^7 (92.58%) и Rb^{87} (27.85%) к Rb^{85} (72.15%).

В спектрах кроме пиков 465 и 449 часто наблюдаются еще два устойчивых слабых пика в области 405–470 *u*. На рис. 5 представлен масс-спектр графита, приготовленного из взвеси графита в воде. Как видно из рисунка, в спектре наблюдаются интенсивные пики $M = 465$, 449, обсуждаемые выше, и слабые пики $M = 429$ и 413 *u*. Можно предположить, что в состав ионов с массами 429 и 413 *u* также входят ионы K^+ и Na^+ соответственно. В этом случае пики с массами 429 и 413 должны соответствовать молекуле с массой 390 с присоединенными ионами калия (масса 39 *u*) и натрия (масса 23 *u*), $M = 390 + 39(K)$ и $M = 390 + 23(Na)$. Количество атомов углерода в соединениях с $M = 429$ и 413 также было оценено из отношения интенсивностей первых двух пиков изотопной структуры полос для этих молекул: $I(430)/I(429) = 0.19$ и $I(414)/I(413) = 0.22$. Такое соотношение должно соответствовать 18–20 атомам углерода в молекуле с массой 390 *u*. Предположим, что она содержит 20 атомов углерода. В таком случае для этой молекулы можно предложить, например, следующие химические формулы: или $C_{20}(OH)_8H_{14}$, или $C_{20}(NO)_5$. Структуру таких соединений можно представить, например, как пятиугольник в центре и пять шестигранников

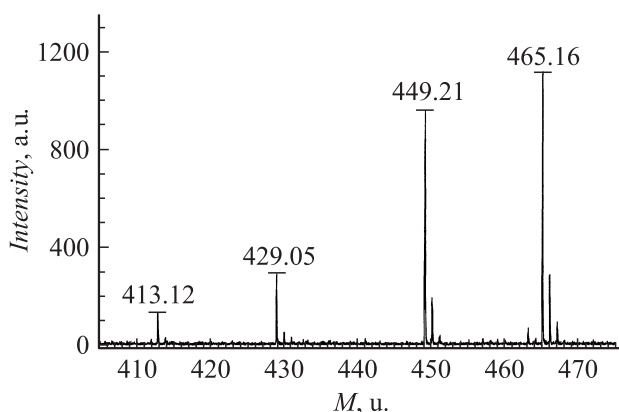


Рис. 5. Масс-спектр графита (растворитель-вода) вблизи массы 465 у.

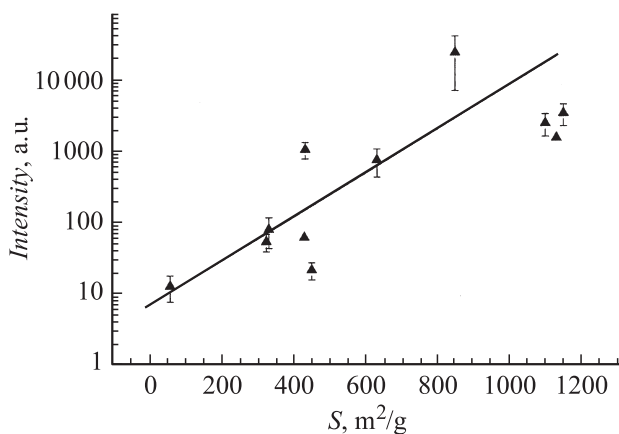


Рис. 6. Зависимость интенсивности сигнала, соответствующего иону с массой 465 у., от величины удельной поверхности.

вокруг него, а свободные связи по периферии заполнены гидроксильными группами, водородом или группами NO.

При исследовании углеродных соединений, характеризующихся различной удельной поверхностью, была измерена зависимость интенсивности пика 465 от величины удельной поверхности. Все масс-спектры были получены при одинаковых условиях абляции и регистрации ионов. Исследованы одиннадцать соединений с удельной поверхностью от 50 до 1150 м²/г. На рис. 6 представлена эта зависимость. Для каждого сорбента были сделаны несколько измерений, и на рисунке обозначен разброс полученных результатов. Видно, что интенсивность пика 465 у экспоненциально возрастает с увеличением удельной поверхности образца. На этом основании предполагаем, что данный пик может служить „маркером“ при выборе наиболее эффективных сорбентов. Так как интенсивность пика 465 у определяется количеством незавершенных структур, располагающихся на поверхности образцов, то можно предположить, что они и определяют эффективность сорбента.

Заключение

С помощью метода лазерной масс-спектрометрии были исследованы различные углеродные соединения: сорбенты, графит, аморфный углерод, сажи. В масс-спектрах всех образцов был зарегистрирован характерный пик, соответствующий массе 465 у. Высказано предположение, что ион с этой массой представляет собой молекулу с $M = 426$ у с присоединенным ионом K^+ ($M = 39$ у). Было высказано, что при добавлении к исходным углеродным образцам соединений щелочных металлов (лития, рубидия, цезия) появляются пики, соответствующие ионам с массами $433 = 426 + m(Li)$, $511 = 426 + m(Rb)$, $559 = 426 + m(133)$. Была зарегистрирована и проанализирована изотопная структура полос, соответствующих массам $426 + m$. Согласно зарегистрированному изотопному распределению в этих полосах, в молекуле с $M = 426$ у должно содержаться не более 25 атомов углерода. Для нее была предложена возможная гипотетическая химическая формула $C_{24}(OH)_8H_2$. Структуру $C_{24}(NO)_8H_2$ соединения можно представить, например, как шестигранник в центре и шесть шестигранников вокруг него, а свободные связи по периферии заполнены гидроксильными группами и водородом.

Была снята зависимость интенсивности характерного пика 465 у от величины удельной поверхности сорбента и получена экспоненциальная зависимость интенсивности пика 465 от величины удельной поверхности образца в пределах 50–1300 м²/г. Такой результат позволяет предложить использовать метод лазерной масс-спектрометрии для определения эффективности поверхности углеродсодержащих сорбентов.

Работа выполнена при использовании научного оборудования ЦКП „Аналитический центр нано- и биотехнологий Государственного образовательного учреждения СПбГПУ“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственный контракт № 02.740.11.5182) и Fundacao para a Ciencia e a Tecnologia (грант № PEst-C/EQB/LA0006/2011, Португалия).

Список литературы

- [1] Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active carbon. N.Y.: Marcel Dekker, 1988. P. 139.
- [2] Hui Deng, Le Yang, Guanghui Tao, Jiulei Dai // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 166. N 2–3, P. 1514–1521.
- [3] Basta A.H., Fierro V., El-Saied H., Celzard A. // Bioresource Technology. 2009. Vol. 100. N 17. P. 3941–3947.
- [4] Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмик Д.В., Загулин В.А. // ЖЭТФ. Т. 64. № 1. С. 82–88.
- [5] Price D., Milnes G.J. // Int. J. Mass Spekt. Ion. Pr. 1990. Vol. 99. P. 1–39.
- [6] Быковский Б.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1985. 129 с.

- [7] Kroto H.W., Heath R.J., Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 165.
- [8] Iijima S., Ichihashi T. // Nature. 1993. Vol. 363. P. 603.
- [9] Lowndes D.H., Geohegan D.B., Puretsky A.A., Norton D.P., Rouleau C.M. // Science. 1996. Vol. 273. P. 898.
- [10] Jones R.O. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 11. P. 5190–5200.
- [11] Kent P.R. // Phys. Rev. B. 2000-I. Vol. 62. P. 15 394–15 397.
- [12] Young-Ku Choi, Hoong-Sun Im, Kwang-Woo Jung // Int. J. Mass Spectr. 1999. Vol. 189. N 2–3. P. 115–123.
- [13] Setton R. // Synth. Metals. 1989. Vol. 23. P. 467–473.
- [14] Кубузов А.А., Аврамов П.В., Овчинников С.Г., Варганов С.А., Томилин Ф.Н. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 9. С. 1721–1726.
- [15] Берёзкин В.И., Викторовский И.В., Вуль А.Я., Голубев Л.В., Петрова В.Н., Хорошко Л.О. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 7. С. 802–808.
- [16] Рожкова Н.Н., Емельянова Г.И., Горленко Л.У., Лукин В.В. // ЖРХО. 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 107–115.