



УДК 546.26;543.51

Применение масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией для исследования материалов, полученных с применением линейно-цепочечного углерода

Новиков Н.Д.¹, Реш Г.Ф.², Лизунов А.А.², Иванов М.Ю.², Ярцев С.Д.³,
Пыцкий И.С.³, Правдина А.В.³, Буряк А.К.³

¹ Акционерное общество «Специальное конструкторско-технологическое бюро по электрохимии с опытным заводом», Москва

² Акционерное общество «Военно-промышленная корпорация «Научно-производственное объединение машиностроения», Реутов

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 23.09.2016 г.

Методом масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией исследованы образцы анода, полученные с применением линейно-цепочечного углерода. Получаемые масс-спектры позволяют различать исходные и работавшие образцы, идентифицировать примеси и остатки электролита. Показано, что фрагментация линейно-цепочечного углерода под действием лазерного излучения отличается от фрагментации графитированных саж разного типа, аморфного углерода и графита. Такие результаты позволяют создать методику для определения качества покрытия линейно-цепочечным углеродом поверхностей разного типа, в частности, металлических и кремниевых.

Ключевые слова: Линейно-цепочечный углерод, масс-спектрометрия

Application of Mass-Spectrometry with laser desorption/ionization for investigation of materials obtained with use of linear acetylenic carbon

Novikov N.D.¹, Resh G.F.², Lizunov A.A.², Ivanov M.Y.², Iartsev S.D.³,
Pytskii I.S.³, Pravdina A.V.³, Buryak A.K.³

¹ Joint-stock company «Special Design Engineering Bureau in Electrochemistry with Experimental Factory (SDEBE)», Moscow

² Joint Stock Company Military Industrial Corporation NPO Mashinostroyenia, Reutov

³ A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow

Linear acetylenic carbon (LAC) is one of the allotropic modifications of carbon, it consists of linear fragments with a triple bond $-C\equiv C-C\equiv C-$, or cumulated double bond: $=C=C=C=C=$. LAC is widely used in medicine and microelectronics. Materials of the anode of electrochemical cells produced with use of linear acetylenic carbon are studied in the paper. To analyze the quality of application of LAC and the degree of preservation of such surfaces, mass spectrometry with laser desorption/ionization is used. This method allows to investigate the initial samples almost without any sample preparation. The patterns of ionization of linear acetylenic carbon in positive and negative ions are studied. It is shown that in mass spectra of negative ions of the original LAC, sequence of ions with m/z , which are multiple of 12 Da, could be observed. These ions are thought to be referred to carbon clusters corresponding to the number of carbon atoms from 2 to 15. At

the same time in mass spectra of the anode samples treated by multiple charge-discharge cycles, such clusters were not observed. It was concluded that during operation of the cell the anode layer of the LAC was destroyed. At the same time on the surface of the used anode some compounds that make up the components of the electrochemical cell (porous separator, electrolyte) were found. The results make it possible to create a technique of express controlling of the quality of coating of various surfaces with LAC, as well as the degree of preservation of such materials.

Keywords: linear acetylenic carbon, mass-spectrometry

Введение

Карбин – аллотропная форма углерода на основе атомов углерода в sp-гибридизации. Состоит из фрагментов с тройной $-C\equiv C-C\equiv C-$, или двойной кумулированной $=C=C=C=C=$ связью, может быть линейным или образовывать циклические структуры. В случае линейного построения структуры карбин носит название линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ).

ЛЦУ находит широкое применение в медицине (как биологически совместимый материал для имплантов), и микроэлектронике, вследствие анизотропии проводимости и высокой стабильности материала [1]. С помощью лазерной абляции в жидкости удается синтезировать ЛЦУ заданной длины [2], что порождает новый импульс исследовательской активности в этой области.

При производстве и эксплуатации используемых в микроэлектронике материалов на основе ЛЦУ необходимо контролировать качество нанесения и сохранность углеродного слоя. Для исследования ЛЦУ используют УФ-спектрофотометрию [2, 3], ^{13}C ЯМР [3], ИК-спектроскопию [2, 4], Рамановскую спектроскопию [2, 5]. В последнее время растет интерес к применению масс-спектрометрических методов анализа для исследования ЛЦУ [6]. Настоящая работа посвящена применению метода масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией для исследования материалов на основе ЛЦУ.

Эксперимент

Исследуемые образцы представляют собой материалы анода в электрохимических ячейках, полученные путем нанесения ЛЦУ на медную фольгу толщиной 20 мкм. В качестве противоиэлектрода в ячейке использовали металлический литий, электролита – 1М $LiPF_6$ в этиленкарбонате/диметилкарбонате (Merck, Германия). Ячейка включала пористый трехслойный сепаратор (полиэтилен/полипропилен/полиэтилен).

Масс-спектрометрические исследования проводили на масс-спектрометре UltraFlex (Bruker, Германия) с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией. Образцы для исследования крепили на стальную мишень. Напряжение на линзе составляло 8 кВ, на электроде – 20 кВ. Детектировали как положительные, так и отрицательные ионы. Точность определения масс составляла 0.1 Да.

Обсуждение результатов

Типичный вид масс-спектра медной фольги, покрытой ЛЦУ, представлен на рис. 1. В области масс от 20 до 200 Да наблюдается последовательность пиков с массами, кратными 12: 24, 36, 48 Да и т.д. Можно предположить, что эти пики соответ-

ствуют кластерам атомов углерода, наибольший зарегистрированный кластер имеет массу 168 Да, что соответствует 14 атомам углерода. Эти результаты находятся в соответствии с литературными [6].

В то же время для образца анода, подвергнутого 7 циклам разряда-заряда, масс-спектр отрицательных ионов выглядит по-другому (рис. 2). Отсутствует распределение кластеров углерода, характерное для ЛЦУ, что может свидетельствовать о разрушении проводящего слоя.

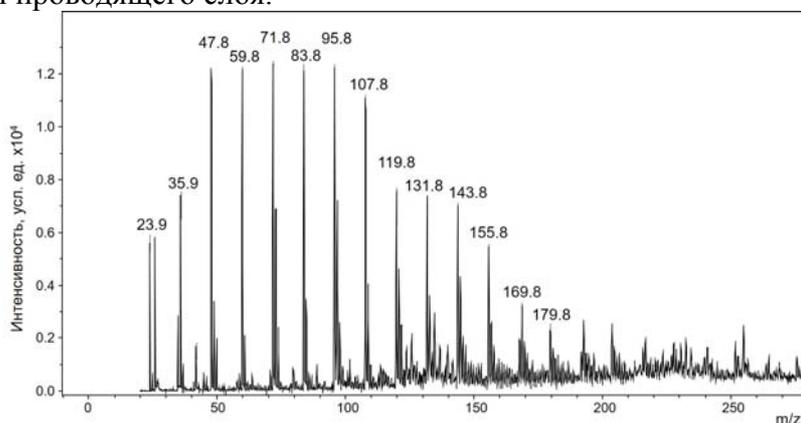


Рис. 1. Масс-спектр образца анода, с покрытием из ЛЦУ. Детектирование отрицательных ионов.

Таким образом, проведение масс-спектрометрического анализа с лазерной десорбцией/ионизацией позволяет проводить экспрессную оценку качества нанесения и сохранности покрытия из ЛЦУ на медной подложке. Для оценки распределения веществ на различных поверхностях часто применяют построение двумерных диаграмм [7]. В нашем случае вид масс-спектров исходных и отработавших образцов различается значительно, и двумерные диаграммы не позволяют наглядно представить различие.

Кроме того, подобное масс-спектрометрическое исследование позволяет проводить идентификацию примесей на поверхности материала анода. В частности, наиболее интенсивный пик в масс-спектре (рис. 2) имеет m/z 445.5 Да, и предположительно соответствует диизодецилфталату. Это вещество используется в качестве пластификатора при производстве полимеров, и, по-видимому, перешло на поверхность анода с пористого сепаратора, изготовленного из полиэтилена и полипропилена.

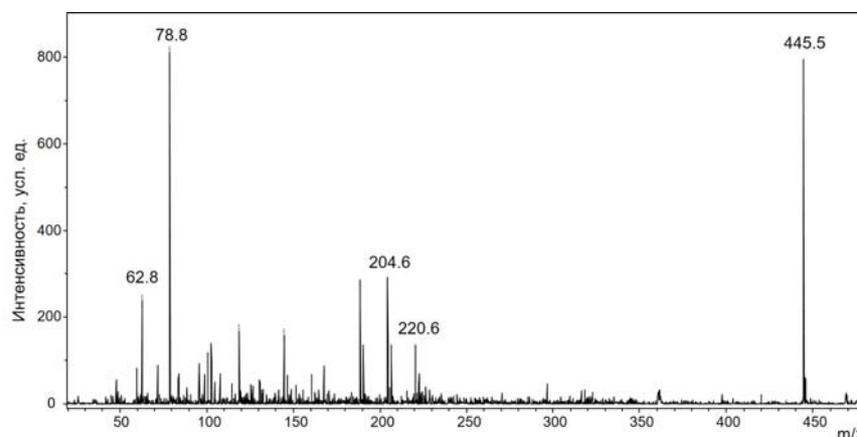


Рис. 2. Масс-спектр образца анода, подвергнутого 7 циклам заряда-разряда. Детектирование отрицательных ионов.

Заключение

Применение масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией позволяет оценивать качество нанесения ЛЦУ на различные поверхности, степень износа анода в электрохимических ячейках.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований № 1.8П

Список литературы

1. Cataldo F. (ed.). Polyynes: synthesis, properties, and applications. CRC Press, 2005. 528 p.
2. Pan et al. // *Sci. Adv.* 2015. Vol. 1. No 9. e1500857
3. Chalifoux W., Tykwinski R. // *Nature Chemistry*. 2010. Vol. 2. pp. 967-971.
4. Akagi K., Nishiguchi M., Shirakawa H. et al. // *Synthetic Metals*. 1987. Vol. 17. pp. 557-562.
5. Casari C. S., Bassi A. Li., Ravagnan L et al. // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. 075422
6. Prazdnikov Y.E. // *J. Mod. Phys.* 2012. Vol. 3. pp. 895-901.
7. Pytskii I.S., Buryak A.K. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2011. Vol. 47. No 1. pp 133-138.

References

1. Cataldo F. (ed.). Polyynes: synthesis, properties, and applications. – CRC Press, 2005. 528 p.
2. Pan et al., *Sci. Adv.*, 2015, Vol. 1, No 9, e1500857. DOI: 10.1126/sciadv.1500857.
3. Chalifoux W., Tykwinski R., *Nature Chemistry*, 2010, Vol. 2, pp. 967-971. DOI: 10.1038/NCHEM.828.
4. Akagi K., Nishiguchi M., Shirakawa H. et al., *Synthetic Metals*, 1987, Vol. 17, pp. 557-562.
5. Casari C. S., Bassi A. Li., Ravagnan L et al., *Phys. Rev. B*, 2004, Vol. 69, 075422. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.075422.
6. Prazdnikov Y.E., *J. Mod. Phys.*, 2012, Vol. 3, pp. 895-901. DOI: 10.4236/jmp.2012.39117.
7. Pytskii I.S., Buryak A.K., *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2011, Vol. 47, No 1, pp 133-138. DOI: 10.1134/S2070205111010163.

Новиков Николай Дмитриевич - доцент, начальник отдела, к.ф.-м.н., АО «СКТБЭ», Москва

Реш Георгий Фридрихович - первый заместитель начальника отделения, к.т.н., АО "ВПК «НПО машиностроения», Реутов Московской обл.

Лизунов Андрей Аркадьевич - начальник отдела, к.т.н., АО «ВПК «НПО машиностроения», Реутов Московской обл.

Иванов Михаил Юрьевич - старший научный сотрудник, к.ф.-м.н., АО «ВПК «НПО машиностроения», г. Реутов Московской обл.

Ярцев Степан Дмитриевич – аспирант 2 года обучения, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, ИФХЭ РАН, Москва

Пыцкий Иван Сергеевич – старший науч-

Novikov Nikolay Dmitrievich - Associate Professor, Head of Department, PhD, JSC «SDEBE», Moscow. sktbe@intelhim.ru

Resh Georgy Fridrihovich - First Deputy Division Head, PhD, JSC MIC NPO Mashinostroyeniya, Reutov Moscow Region. vpk@npomash.ru

Lizunov Andrey Arkadievich - Head of Department, PhD, JSC MIC NPO Mashinostroyeniya, Reutov Moscow Region. vpk@npomash.ru

Ivanov Mikhail Yurievich - researcher, PhD, JSC MIC NPO Mashinostroyeniya, Reutov Moscow Region. ivanovm.fn11@yandex.ru

Iartsev Stepan D. – PhD student of the 2d year, Laboratory of physical-chemical bases of chromatography and mass-spectrometry, IPCE RAS, Moscow. yartsew1@yandex.ru

Pytskii Ivan S. – researcher, PhD, Laboratory of

ный сотрудник, к.х.н., лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, ИФХЭ РАН, Москва

Правдина Анна Васильевна – стажер-исследователь, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, ИФХЭ РАН, Москва

Буряк Алексей Константинович – профессор, заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, д.х.н., ИФХЭ РАН, Москва

physical-chemical bases of chromatography and mass-spectrometry, IPCE RAS, Moscow. Ivanpic1@rambler.ru

Pravdina Anna V. – trainee researcher, Laboratory of physical-chemical bases of chromatography and mass-spectrometry, IPCE RAS, Moscow. slo-nisgreat@gmail.com

Buryak Aleksey K. – Professor, the head of Laboratory of physical-chemical bases of chromatography and mass-spectrometry, IPCE RAS. Moscow. akburyak@mail.ru