ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 2, с. 272–278

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.51,543.54,5473.302

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИЕЙ/ИОНИЗАЦИЕЙ ПОРОШКОВ МАГНИЯ, ВОЛЬФРАМА И БОРА ДО И ПОСЛЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

© 2021 г.
А. Ю. Шолохова[a],*, А. И. Малкин[a], А. К. Буряк[a]

[a] *Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Россия*

**e-mail shonastya@yandex.ru*

Поступила в редакцию 19.04.2020 г.
После доработки 19.04.2020 г.
Принята к публикации 22.04.2020 г.

Методом лазерной десорбции/ионизации исследованы порошки бора, магния и вольфрама до и после механохимической активации. Выяснено, что в процессе активации удаляются низкомолекулярные углеводородные примеси для всех рассмотренных элементов, а высокомолекулярные кластеры состоят из оксидов и гидроксидов. Показано, что данный метод позволяет определять кластеры в широком диапазоне масс.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, лазерная десорбция/ионизация, поверхность, кластеры, механохимия

DOI: 10.31857/S0044453721020242

Изучение кластеров металлов и неметаллов – важная задача, и с теоретической, и с практической точек зрения. В частности, кластеры, нанесенные на поверхность металла, имеют потенциал для широкого спектра технологического применения, например, катализаторы [1], оптоэлектроника, наносхемы, магнитные устройства, металлокерамические датчики, механически высокопрочные гранулированные материалы, покрытия и др. [2, 3].

Для исследования кластеров на сегодняшний день используются различные инструментальные методы: методы сканирующего зонда [4] и сканирующая туннельная спектроскопия [5, 6], полевая ионная микроскопия [7], электронная микроскопия и, в частности, электронная микроскопия высокого разрешения. Например, электронная микроскопия высокого разрешения дает электронные микрофотографии (и гистограммы, генерируемые из них), представляющие собой всего несколько сотен кластеров, которые можно считать статистически достоверным представлением всего ансамбля кластерных соединений [2].

Исследование формирования кластеров масс-спектрометрическим методом дает ценную информацию об устойчивости и электронных свойствах кластеров разных размеров [8, 9]. Масс-спектрометрия с лазерной десорбцией/ионизацией (LDI – Laser Desorption Ionization, ЛДИ – лазерная десорбция/ионизация) представляет собой метод мягкой ионизации с минимальной фрагментацией аналита [10, 11]. ЛДИ служит высокоэффективным методом для анализа кластерных соединений [12]. Данный метод позволяет обеспечивать быстрый мониторинг методов разделения кластеров по размеру и оптимизировать параметры реакций для получения конкретных кластерных соединений с высоким выходом [13].

Первые эксперименты с использованием лазера для генерации кластеров были проведены Уилкинсом [14], который использовал оксиды благородных металлов (Ag_2O, Au_2O_3), чтобы инициировать образование катионов димеров и тримеров золота и серебра. Фрейзер также обнаружил, что лазерная десорбция AgO и ZnO образует чистые металлические кластерные ионы [15]. Было показано, что ЛДИ – эффективный метод изучения кластеров, образованных лазерной десорбцией/ионизацией различных твердых материалов [16], например, диоксида селена (IV) [17], $AgSbS_2$ [18], наноалмазов [19] и для анализа нанослоев твердых материалов [20, 21].

В настоящей работе исследованы кластеры магния, вольфрама и бора, образующиеся при ионизации методом ЛДИ до и после механохимической активации. Механохимическая активация относится к высокоэнергетическим воздействиям на материалы [22]. Процесс механохимической активации обычно сопровождается следую-

щими процессами: выделением тепла, образованием новой поверхности, появлением дефектов в кристаллах и метастабильных полиморфных форм, аморфизацией твердого вещества и химическими превращениями [23]. Образующиеся активные поверхности при взаимодействии дают многочисленные продукты, образование которых не всегда возможно предсказать. В связи с этим использование масс-спектрометрических методов, обладающих высокой информативностью при идентификации, представляется актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были смеси порошков металлов – магния и вольфрама (порошок вольфрамовый ПВЧ ТУ 48-19-57-91, производитель г. Унега, Завод тугоплавких металлов, порошок магниевый МПФ-1 ГОСТ 6001-79, производитель Соликамский опытно-металлургический завод) и неметалла – бора (бор аморфный Б-99В, производитель Дзержинский опытный завод авиационных материалов ОАО “Авиабор”).

Изучены два типа образцов: исходные и подвергнутые механохимической активации. Механохимическую активацию компонентов порошковых смесей осуществляли на планетарной мельнице-активаторе типа “Активатор-4М” (производитель ООО Машиностроительный завод “Активатор”, г. Новосибирск) с шаровой загрузкой 1 кг на каждый барабан. Масса активируемой смеси – 300 г/барабан, размольная среда – гексан “ос.ч.” (производитель ООО “ТК Спектрхим”). Конструкция активатора обеспечивает постоянное охлаждение барабанов проточной водой, позволяющее устранить объемный нагрев порошка, а также плавный управляемый разгон и торможение платформы. Время активации в стационарном режиме составляло 3–15 мин. Размол образцов проводили в гексане с последующим высушиванием на воздухе, что приводило к окислению поверхности с образованием оксидов и гидроксидов.

ЛДИ масс-спектры исследуемых материалов регистрировали на приборе Ultraflex фирмы Bruker, оборудованном азотным лазером с длиной волны 337 нм и энергией 110 мкДж. Масс-анализатор – времяпролетный. Запись спектров производили в режиме регистрации отрицательных ионов. Масс-спектры регистрировали при энергии лазера 30–95% от максимальной. На поверхность мишени из нержавеющей стали наклеивали двойной скотч и наносили анализируемые образцы. В полученных масс-спектрах выбирали самый интенсивный пик, относительно которого рассчитывали интенсивность остальных пиков.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом ЛДИ исследованы исходные порошки бора, магния и вольфрама, а также порошки после 15 мин механохимической активации.

Бор. На рис. 1 приведены спектры образцов бора: исходного и активированного. Для масс-спектра исходного порошка бора характерно присутствие значительного количества органических примесей в низкомолекулярной области спектра и кластеров оксида бора в диапазоне масс 40–650 Да. Так, пик с $m/z = 41$ соответствует оксиду бора BO_2, $m/z = 70$ – B_2O_3, далее наблюдается образование кластеров B_nO_{n-1}, где $n = 4$–16, для значения $n = 4$ отношение $m/z = 92$, для $n = 16$ – $m/z = 416$. Интенсивный пик в масс-спектре с $m/z = 173$ соответствует оксиду B_7O_6, с $m/z = 199$ – оксиду B_8O_7. Также обнаружены кластеры B_nO_n, где $n = 3$–15: для $n = 3$ – $m/z = 81$, для $n = 15$ – $m/z = 405$. Следует отметить, что в масс-спектре наблюдается пик с $m/z = 642$, что соответствует оксиду B_nO_n, где $n = 24$. Возможность образования кластеров бора с атомами кислорода в общей сложности до десяти атомов была рассчитана в работе [24] с помощью теории функционала плотности (DFT).

Многочисленные кластерные ионы частично окисленного бора представлены на спектре активированного образца (рис. 1б), на котором наблюдается образование оксидов BO_2 ($m/z = 43$) и B_2O_3 ($m/z = 70$), а также кластеров B_nO_{n-1}, B_nO_n, где $n = 3$–8. Следует отметить, что после активации наблюдается ряд пиков: $m/z = 251$ соответствует кластеру $B_{10}O_9$, $m/z = 323$ – $B_{12}O_{12}$, $m/z = 392$ – $B_{14}O_{15}$, $m/z = 461$ – $B_{16}O_{18}$, $m/z = 533$ – $B_{18}O_{21}$ ($m/z = 70$ – B_2O_3).

Сравнение экспериментальных относительных интенсивностей (ненормированных) и рассчитанных при нормировании на интенсивность пика $m/z = 173$ представлено в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что после механохимической активации уменьшается интенсивность оксидов бора, а также не наблюдается высокомолекулярный кластер $B_{24}O_{24}$. Но в процессе механохимической активации образуются характерный ряд кластеров, содержащих оксиды бора, которых не обнаруживалось до активации: $B_{14}O_{15}$, $B_{16}O_{18}$, $B_{18}O_{21}$.

Магний. Масс-спектры образцов, содержащих магний представлены на рис. 2. Исходный образец магния содержит кластеры Mg_n ($n = 1$–13) и кластеры его оксида $(MgO)_n$ ($n = 1$–8), в спектре также присутствуют малоинтенсивные пики, предположительно относящиеся к органическим примесям. Самые интенсивные пики в масс-спектре $m/z = 24$ и 48 соответствуют кластерам магния Mg_n, где $n = 1$ и 2 соответственно.

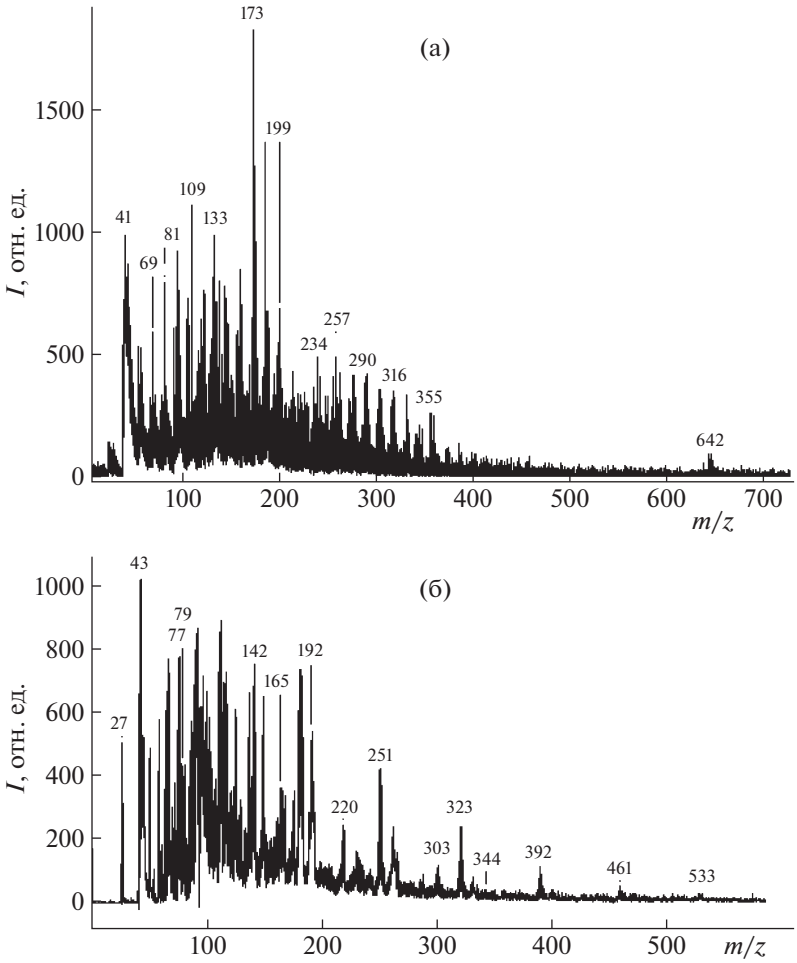

Рис. 1. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца бора без обработки (а) и после 15 мин обработки (б).

Следует отметить, что для активированного образца характерно появление высокомолекулярных продуктов в области до 2200 Да. Наблюдаются высокомолекулярные кластеры оксида магния $(MgO)_n$ (n = 10–18) с m/z = 400, ..., 720, а также образуются кластеры его гидроксида $Mg(OH)_n$, в том числе с n = 22–37 (рис. 2б): n = 37 для m/z = = 2143, n = 32 – m/z = 1854, n = 26 – m/z = 1506, n = = 22 – m/z = 1275. Сравнение экспериментальных (ненормированных) и относительных интенсивностей, рассчитанных при нормировании на интенсивность пика m/z = 48 представлено в табл. 2.

После активации интенсивность иона магния и его кластера (m/z = 24, 48) уменьшается, а окси-

Таблица 1. Сравнение экспериментальных ($I_{эксп}$, ненормированных) и относительных ($I_{отн}$, рассчитанных при нормировании интенсивностей на m/z = 173) интенсивностей в масс-спектрах бора до и после активации

Интенсивность	m/z				
	43	80	173	251	323
$I_{эксп}$(до)	1000	900	1900	400	350
$I_{отн}$(до)	0.52	0.47	1	0.21	0.18
$I_{эксп}$(после)	1000	800	750	450	280
$I_{отн}$(после)	1.3	1.07	1	0.6	0.4
$I_{эксп(после)}/I_{эксп(до)}$	1	0.89	0.39	1.11	0.80
$I_{отн(после)}/I_{отн(до)}$	2.5	1.89	1	2.8	2.2

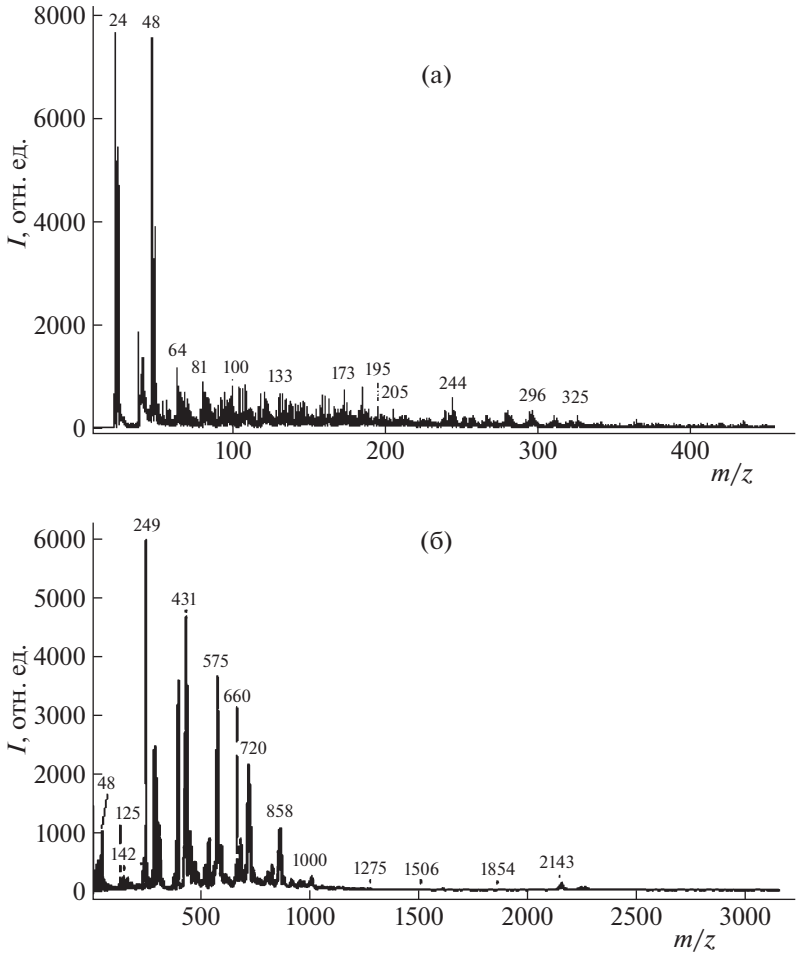

Рис. 2. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца магния без обработки (а) и после 15 мин обработки (б).

да магния – увеличивается (m/z = 249, 325) Это, вероятно, связано с тем, что в процессе высушивания образца происходит окисление на воздухе магния до его оксида и далее – гидратация до гидроксида. Можно утверждать, что механохимическая активация способствует образованию кластеров магния на поверхности его активированных порошков.

Вольфрам. Масс-спектр исходного образца вольфрама представлен на рис. 3а. Присутствуют углеводородные примеси и полимерные оксиды вольфрама ($(WO_3)_n$, n = 1–6), в частности с m/z = = 232, 464, 696, 928, 1160, 1391. В спектре образца вольфрама после активации (рис. 3б) наблюдается несколько отдельных серий анионных вольфрамсодержащих кластеров. Самая интенсивная

Таблица 2. Сравнение экспериментальных ($I_{эксп}$, ненормированных) и относительных ($I_{отн}$, рассчитанных при нормировании на m/z = 48) интенсивностей пиков в масс-спектрах магния до и после активации

Интенсивность	m/z				
	24	48	142	249	325
$I_{эксп}$(до)	7700	7700	800	400	200
$I_{отн}$(до)	1	1	0.10	0.05	0.02
$I_{эксп}$(после)	300	500	500	6000	2400
$I_{отн}$(после)	0.6	1	0.6	12	4.8
$I_{эксп(после)}/I_{эксп(до)}$	0.04	0.06	0.6	15	12
$I_{отн(после)}/I_{отн(до)}$	0.6	1	24	300	600

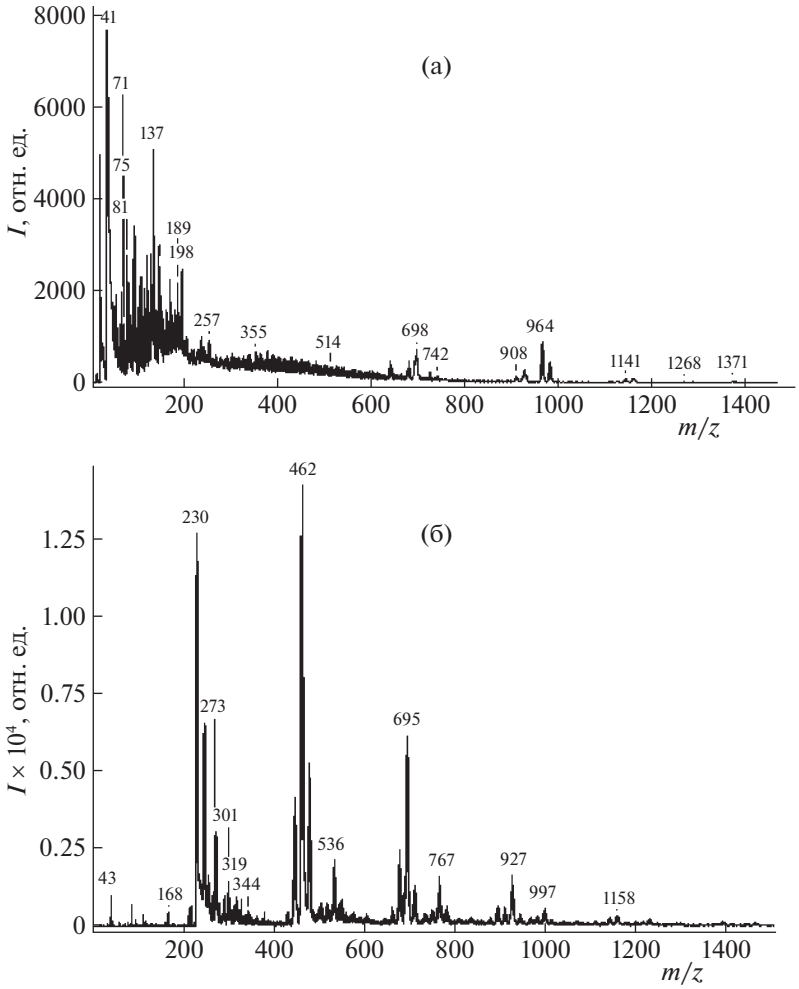

Рис. 3. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца вольфрама без обработки (а) и после 15 мин обработки (б).

серия пиков при m/z = 230, 462, 695, 927, 1158, соответствующая анионному ряду $[(WO_3)_n(WO_3)^{-\bullet}]$, где n = 0–4. Такая же серия наблюдается и в масс-спектре образца вольфрама до активации, однако, со значительно меньшей интенсивностью. До активации наблюдается пик с m/z = 964, что, предположительно, соответствует $[(WO_3)_3(NaO)^-]$. Образование таких же серий наблюдается при ЛДИ оксида вольфрама в работе [25]. Сравнение экспериментальных (ненормированных) и относительных интенсивностей, рассчитанных при нормировании на интенсивность пика m/z = 462 представлено в табл. 3.

Следует отметить, что после активации порошка вольфрама удается получить гораздо более интенсивные масс-спектры. Это, вероятно, связано с увеличением площади поверхности при механохимической активации [23] и с увеличением количества оксидов.

Вторая серия ионов, соответствующая $[(WO_3)_n(WO_2)^{-\bullet}]$ где n = 2–5 обнаружено при m/z = 448, 680, 912, 1144. Данная серия также наблюдается в масс-спектре до активации и гораздо менее интенсивна. Но после активации обнаруживается пик с m/z = 1371, что соответствует данному кластеру при n = 6. Третья серия (m/z = 249, 481, 713, 945, 1177) соответствует $[(WO_3)_n(HO)^-]$, где n = 1–5. Этой серии не наблюдается в масс-спектре до активации. Также после активации удаляются углеводородные примеси в низкомолекулярной области.

Таким образом, метод ЛДИ позволяет эффективно определять кластеры различного состава оксидов и гидроксидов на поверхности металлов и неметаллов в широком диапазоне масс без предварительной пробоподготовки образца. Установлено, что на поверхности металлических порошков присутствуют оксиды и гидроксиды. Образование гидроксидов на поверхности иссле-

Таблица 3. Сравнение экспериментальных ($I_{эксп}$, ненормированных) и относительных ($I_{отн}$, рассчитанных при нормировании на $m/z = 462$) интенсивностей пиков в масс-спектрах вольфрама до и после активации

Интенсивность	m/z				
	230	462	695	927	1158
$I_{эксп}$(до)	600	600	500	250	200
$I_{отн}$(до)	1	1	0.83	0.40	0.33
$I_{эксп}$(после)	12700	14200	6300	2000	500
$I_{отн}$(после)	0.89	1	0.44	0.48	0.03
$I_{эксп(после)}/I_{эксп(до)}$	21	23	13	8	2.5
$I_{отн(после)}/I_{отн(до)}$	0.89	1	0.53	1.2	0.1

дованных образцов может быть связано с тем, что размол проводился в гексане с последующим высушиванием образцов на воздухе. Для вольфрама после активации наблюдается несколько серий анионных вольфрамсодержащих кластеров, значительно более интенсивных, чем до активации. Для порошка магния после его активации наблюдаются пики в диапазоне масс до 2200 Да, в то время как до активации до 350 Да, также после активации интенсивность пиков в масс-спектре, соответствующих магнию и его кластерам, уменьшается, а его оксидам– увеличивается. Для порошка бора после механохимической активации уменьшается интенсивность оксидов бора, а также не наблюдается высокомолекулярный оксид, но образуется характерный ряд оксидов, которых не обнаруживалось до активации. Показано, что процесс механохимической активации оказал существенное влияние на состояние поверхности образцов металлических порошков, при этом для бора влияние практически незначительно. Можно предполагать, что механохимическая активация может быть методом генерации кластеров на поверхностях порошков металлов, а метод ЛДИ может использоваться для их идентификации.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sanchez A., Abbet S., Heiz U. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 9573. https://doi.org/10.1021/jp9935992
2. *Pauwels B., Van Tendeloo G., Bouwen W. et al.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 10383. https://doi.org/10.1103.62.10383
3. *Tu D., Cai S., Fernandez C. et al.* // Angew. Chem. 2019. V. 58. P. 9129. https://doi.org/10.1002/anie.201903920
4. *Kersell H., Shirato N., Cummings M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 111. P. 103102. https://doi.org/10.1063/1.4990818
5. *Vinod C.P., Kulkarni G.U., Rao C.N.R.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 289. P. 329. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00447-3
6. *Kröger J., Weismann A., Berndt R. et al.* // Atomic- and Nanoscale Magnetism. 2018. P. 25. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99558-8_2
7. *Pauwels B., Van Tendeloo G., Zhurkin E. et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 165406. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.165406
8. *Vurdelja B.D., Dimitrijević S.P., Dimitrijević S.B. et al.* // Corros. Rev. 2017. V. 35. P. 473. https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0065
9. *Panyala N.R., Peña-Méndez E.M., Havel J.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2012. V. 26. P. 1100. https://doi.org/10.1002/rcm.6207
10. *Dreisewerd K.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 395 https://doi.org/10.1021/cr010375i
11. *Arakawa R., Kawasaki H.* // Anal. Chem. 2010. V. 26. P. 1229. https://doi.org/10.2116/analsci.26.1229
12. *Schaaff T.G.* // Anal. Chem. 2004. V. 76. P. 6187. https://doi.org/10.1021/ac0353482
13. *Schaaff T.G., Shafigullin M.N., Khoury J.T. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 8785. https://doi.org/10.1021/jp011122w
14. *Weil D.A., Wilkins C.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7316. https://doi.org/10.1021/ja00311a017
15. *Buckner S.W., Gord J.R., Freiser B.S.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 3678. https://doi.org/10.1063/1.453867
16. *Pavlov J., Attygalle A.B.* Laser Ionization Mass Spectrometry of Inorganic Ions, in: Mass Spectrometry Handbook, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA, 2012. P. 1207. https://doi.org/10.1002/9781118180730.ch50
17. *Špalt Z., Alberti M., Peña-Méndez E., Havel J.* // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 1417. https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.03.089

18. *Houška J., Peña-Méndez E.M., Kolář J. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009. V. 23. P. 1715. https://doi.org/10.1002/rcm.4048
19. *Hoyšką J., Panyala N.R., Peña-Méndez E.M., Havel J.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009. V. 23. P. 1125. https://doi.org/10.1002/rcm.3978
20. *Panyala N.R., Prysiazhnyi V., Slavíček P. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2011. V. 25. P. 1687. https://doi.org/10.1002/rcm.5030
21. *Pangavhane S.D., Němec P., Wagner T. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2010. V. 24. P. 2000. https://doi.org/10.1002/rcm.4607
22. *Болдырев В.В. и др.* Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во Сибирского отд-ния РАН, 2009. 342 с.
23. *Болдырев В.В.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 203.
24. *Drummond M.L., Meunier V., Sumpter B.G.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 6539. doi.org/. https://doi.org/10.1021/jp0726182
25. *Pavlov J., Braida W., Ogundipe A. et al.* // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 2009. V. 20. P. 1782. doi.org/ https://doi.org/10.1016/j.jasms.2009.05.015