

碳纳米物质的直接激光飞行时间质谱分析

蔡 耘¹, 王京兰¹, 应万涛¹, 杨何义¹, 刘尚义¹, 钱小红¹,
陈振玲², 屈 力², 张 钧², 赵宇亮², 高兴发², 柴之芳²

(1. 军事医学科学院放射医学研究所, 北京 100850;

2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

摘要: 用含金属氧化物的石墨棒作电极, 在氩气氛中利用弧放电制备碳纳米类物质。用于分析测定的物质是碳纳米类物质 C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} 以及 $La@C_{82}$, 得到其在正离子状态下的分子离子及碎片离子。碳纳米类分子以 C_2 -碎片丢失的方式进行特征解离。对不同碳纳米物质的系列碎片峰的强度进行研究结果表明: 碎片 $[M-C_{2n}H]^+$ 丰度随球形分子的体积的增大而增加, 而且碎片 $[M-C_{2n}H]^+$ 的丰度略大于 $[M-C_{2n}]^+$ 。激光飞行时间质谱分析为碳纳米分子结构及其稳定性提供了十分有用的信息。

关键词: 质谱学; 碳纳米物质分析; 直接激光飞行时间质谱; 富勒烯; 金属富勒烯

中图分类号: O 675.63; O 613.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2003)02-321-05

富勒烯是由碳原子在等离子体状态下自身键合而成的一类新型球体分子^[1], 由纳米管与纳米管共生而成。这种网状结构的分子由 12 个 5 元环和若干个 6 元环构成, 具有自行闭合而形成球(笼)体的机能(发现者于 1996 年获得诺贝尔奖)。该物质具有特殊的球体空间结构和球形电子构造, 具有特异的电子特性、光学特性、导电特性等。在很多领域具有潜在应用价值。如感光材料、光电转换元件、太阳能电池、非线性光学元件、开关元件、高温超导体、半导体、传感器及储氢材料等。金属内包富勒烯是将金属原子封闭在由碳原子所形成的富勒烯球笼之中而生成的一种新物质^[2]。这类物质的最大特点是金属原子存在于一个封闭的三维结构的球体电子云中。球体壁的电子云将笼体内部与外界隔离, 使金属原子悬浮在一个纳米量级(约 1 nm)的真空球体空间里。自从创立了碳纳米物质的大量合成法以来^[3], 该类新型物质的结构与功能的关系等问题已经引起了物理学、化学、材料科学、能源科学、

生命科学等研究领域的极大关注。

尽管飞行时间质谱分析对碳纳米物质的发现起了关键的作用^[1], 但是, 在以后的研究中, 这种技术大多被用来测定该类物质的分子量, 有关物质结构以及稳定性信息方面的研究报道很少。本工作打算利用激光飞行时间质谱法, 观察碳纳米物质的结构以及稳定性方面的信息, 为研究碳纳米物质提供有力的手段和方法。

1 实验部分

1.1 仪器

英国 Micromass 公司 Model Fx 型基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪, N_2 激光器, 发射波长 337 nm, 反射式飞行管道长 1.2 m, 加速电压 15 kV, 检测器电压 1950 V, 信号为 50~80 次单次扫描的累加。

1.2 试剂

实验中所用试剂除特别说明外均为分析纯, 二硫化碳、二甲基甲酰胺(Dimethyl formamide),

收稿日期: 2002-10-31

作者简介: 蔡耘(1964~), 女(汉族), 江苏海门人, 副研究员, 生化分析专业

E-mail: caiyun@nic.bmi.ac.cn



DMF)及甲苯在使用前进行蒸馏纯化;石墨和金属氧化物(La_2O_3)的纯度大于99.99%。质谱分析上样浓度为 $20\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。

1.3 碳纳米物质的制备与分离

以石墨棒($\varnothing 10\ \text{mm} \times 150\ \text{mm}$)的轴心为圆心钻成 $\varnothing 8\ \text{mm}$ 的空孔。在其中填入石墨粉与金属氧化物的混合物(碳与金属的原子比为100:1)。将填充后的石墨棒在 $1600\ ^\circ\text{C}$ 烧结24 h。冷却至室温,安装到弧形放电装置的阳极上。在 $5.32\ \text{kPa}$ 氩气氛环境中,电压约30 V,电流为100 A条件下利用弧形放电合成富勒烯以及金属富勒烯物质^[4]。

收集弧形放电器里的物质,用DMF溶解,在氮气保护下回流约24 h,过滤除去固体残渣,用减压旋转蒸馏法除去DMF,干燥后用甲苯溶解,经过 $200\ \text{nm}$ 滤膜过滤后,用高效液相色谱分离,收集不同保留时间的色谱峰,得到各种不同分子量的富勒烯以及金属富勒烯物质。

2 结果和讨论

所有富勒烯样品的溶剂为二硫化碳,金属富勒烯样品的溶剂为甲苯。首先,分别对提纯的 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 及 C_{84} 进行了激光飞行时间质谱分析。为避免基质对信号的干扰,在样品靶上不加基质,采用直接点样法,使用极易挥发的有机物为溶剂,这不仅可以增大样品的溶解度,而且由于溶剂的易挥发性,大大减小了样品在光滑金属表面(样品靶)上的扩散,保证了靶上样品的浓缩和富集,从而大大提高信噪比。为了使收集到的质谱图中谱峰的信号强度具有可比性,选用了相同的激光能量以及等量谱图累加的方法,一般为50次单次扫描的累加。

由于球体分子的对称性使分子电子云密度分布相对均匀,电荷的高度分散使分子无论是在得到或失去电子都可以处于相对稳定的状态。因此,富勒烯分子既是优良电子接受体(易带负电荷),又是优良电子提供者(易带正电荷)。在负离子方式下的质谱分析已经检测到了丰度较高的分子离子峰^[5],但其碎片离子的信息较少,规律性不明显,从而限制了从质谱分析结果获得富勒烯分子结构方面的信息。

应用正离子方式,分别对 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 及 C_{84} 进行了直接激光飞行时间质谱分析。测得的结果示于图1。图1表明,在正离子检测方式下

不仅可以得到富勒烯分子较强的分子离子峰,而且在一定的激光能量下,可以得到一系列极其规律的碎片离子: $[\text{M}-\text{C}_{2n}]^+$ (M为富勒烯的相对分子量,C为碳原子, $n=1,2,3,\dots$)。仔细研究这些碎片离子的特征,发现随着富勒烯分子的碳原子数目的增加, $[\text{M}-\text{C}_{2n}]^+$ 碎片峰随之增多,而且碎片峰的相对强度也逐渐增大。结果表明,随着碳笼的碳原子数目的增加,富勒烯分子的稳定性逐渐减弱。

富勒烯分子结构示于图2。图2表明上述的质谱分析结果直接反映了该类物质的分子结构的特征。 C_{60} 分子由12个5元环和20个6元环构成。核磁共振谱的研究结果表明, C_{60} 的空间对称性为 I_h ^[6],是一个完全对称的球体。它的分子中无手性碳,偶极矩为零,因此很难解离,不易产

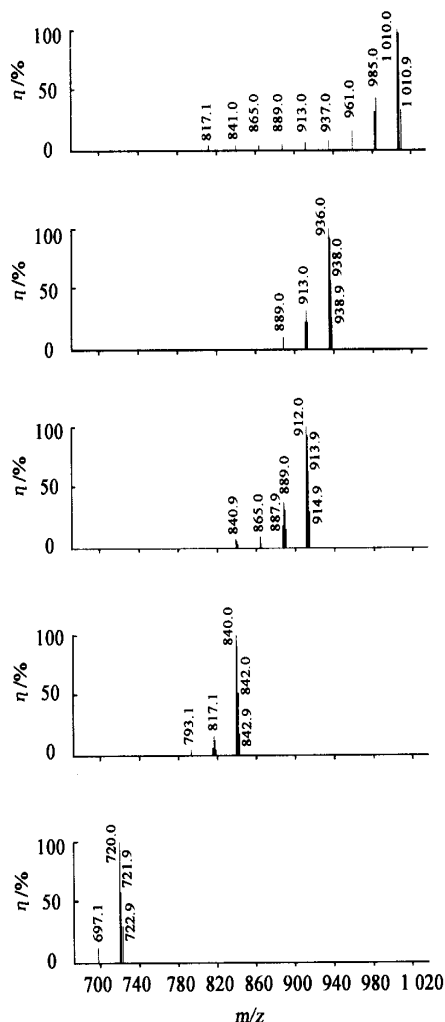


图1 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 以及 C_{84} 的飞行时间质谱图(从上到下)

Fig 1 TOF-MS of C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} and C_{84} (Top to bottom)

生碎片离子。当碳笼增大(碳原子数目增多)时,富勒烯分子中的 5 元环的数目仍保持 12 个,增加的只是 6 元环的数目。 C_{60} 分子所具有的这种完全对称的结构在高次富勒烯(如 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 及 C_{84})分子中被破坏。比如, C_{70} 的空间对称性为 D_{5h} ^[6], C_{76} 为 D_2 ^[7], C_{78} 为 C_{2v} ^[8], 而 C_{84} 主要为 D_2 和 D_{2d} ^[9]。这些分子具有偶极矩,分子振动自由度增大,分子的稳定性随之逐渐降低。因此,发生解离所需要的能量逐渐减小,在相同激光能量下产生碎片的几率就相应增大。

从图 1 可知,富勒烯分子碎片的形成规律为 $[M-C_{2n}]$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), 该现象被称为“ C_{2n} -loss”^[10]。以 C_{84} 分子为例,它可以发生如下的反应过程: $C_{84}^+ \rightarrow C_{82}^+ \rightarrow C_{80}^+ \rightarrow C_{78}^+ \rightarrow \dots$ 。富勒烯分子发生这种高次裂解的机理还不清楚,但可以

推论,这种现象不仅与富勒烯球体分子的自我闭合功能有关,而且与富勒烯球体分子的形成机理、稳定性等存在密切关系。

另一个非常有意义的现象是碎片离子峰的相对强度变化规律。富勒烯分子的 $[M-C_{2n}]^+$ 系列碎片峰的相对强度(基峰为分子离子峰 M^+)分别列于表 1。研究发现在所有的碎片中,第一碎片($n = 1$)的丰度最高;随着碳原子数目的增加,可观测的碎片的数目增多;在同一系列(n 相同)碎片中,随着碳原子数目的增加,碎片峰的相对强度增大。 $[M-C_{2n}H]^+$ 的丰度略高于 $[M-C_{2n}]^+$ 。这表明,在其分子裂解过程中生成的碎片不仅可以从分析系统中获取 H^+ 离子,而且加氢碎片离子的稳定性比加氢前有所增加。

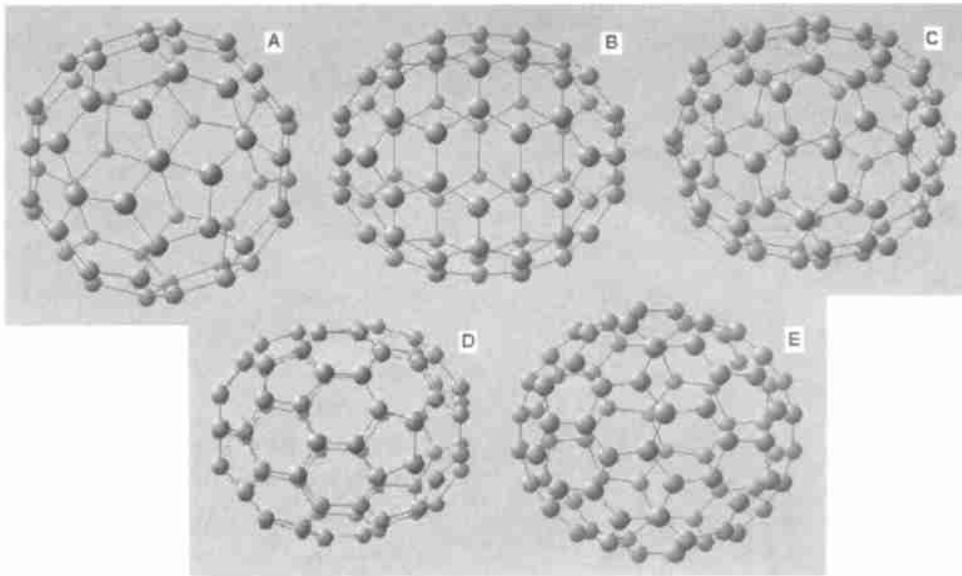


图 2 富勒烯分子结构示意图(A- C_{60} , B- C_{70} , C- C_{76} , D- C_{78} , E- C_{84})

Fig 2 Geometric structure of carbon nano-network materials A- C_{60} , B- C_{70} , C- C_{76} , D- C_{78} , E- C_{84}

表 1 富勒烯分子碎片相对丰度(相对标准偏差小于 0.1%)

Table 1 Relative intensity of carbon nano-network materials

碎片 (Fragments)	C_{60}		C_{70}		C_{76}		C_{78}		C_{84}	
	M/D	$\eta/\%$	M/D	$\eta/\%$	M/D	$\eta/\%$	M/D	$\eta/\%$	M/D	$\eta/\%$
M^+	720.0	100.00	840.0	100.00	912.0	100.00	936.0	100.00	1008.0	100.00
$[M-C_2H]^+$	697.1	12.64	817.0	14.77	889.0	35.40	913.0	29.23	985.0	41.4
$[M-C_2]^+$	695.9	3.95	815.9	4.25	887.9	15.23	912.0	20.22	984.0	30.85
$[M-C_4H]^+$					865.0	6.07	889.0	6.95	961.0	14.85
$[M-C_4]^+$					864.0	0.95	887.9	1.22	960.0	3.07

对金属富勒烯 La@C_{82} ($M^+ = 1123$) 进行质谱分析的结果示于图 4。它同样观察到了 $[\text{M}-\text{C}_{2n}]^+$ 系列的碎片离子的质量峰。在此将不对它们进行讨论, 因为它们与上面空富勒烯的结果相似。同时, 从质谱分析结果给出的结构方面的信息也与前面的空富勒烯分子的结果吻合很好。

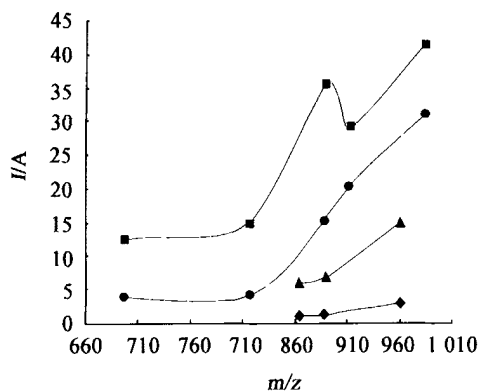


图 3 C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} 以及 C_{84} 的各个系列碎片离子相对强度图

Fig 3 Relative intensity of fragment of C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} and C_{84}

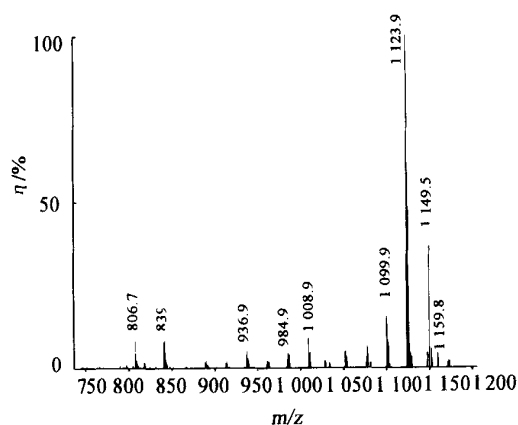


图 4 La@C_{82} 的飞行时间质谱图

Fig 4 TOFMS of La@C_{82}

3 结论

利用直接激光飞行时间质谱分析, 成功地测定了 C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} 及 La@C_{82} 等碳纳米类物质。在正离子检测方式下不仅得到了富勒烯的分子离子峰 M^+ , 而且得到了一系列极其规律的碎片离子峰: $[\text{M}-\text{C}_{2n}]^+$ 。随着碳原子数目的增

加, 可观测的碎片的数目增多, 而且同一类碎片 (n 相同) 的强度也逐渐增大。结果表明, 随着碳笼的碳原子数目的增大, 富勒烯分子的稳定性在逐渐减弱。这与富勒烯随球笼体积增大, 对称性的降低导致分子空间结构的稳定性下降的结构特征是一致的。

致谢:

本研究得到了科技部《基础研究重大项目前期研究专项》, 中国科学院高能物理研究所创新经费等的支持, 本文作者之一赵宇亮同志对此表示感谢。

参考文献:

- [1] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, et al C_{60} : Buckminsterfullerene [J] Nature, 1985, 318: 162
- [2] Heath JR, O'Brien SC, Zhang Q, et al Lanthanum Complexes of Spheroidal Carbon Shell [J] J Am Chem Soc, 1985, 107: 7 779
- [3] Kratschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K, et al Solid C_{60} : a New Form Carbon [J] Nature, 1990, 347: 354
- [4] Akiyama A, Zhao YL, Sueki K, et al Isolation and Characterization of Light Actinide Metallofullerenes [J] J Am Chem Soc, 2001, 123: 181
- [5] 戚 苓, 张 诚, 魏先文, 等 中性富勒烯分子的直接电喷雾分析 [J] Acta Chimica Sinica, 1997, 55: 498~ 502
- [6] Taylor R, Hare JP, Abdul-Sada AK, et al Isolation, Separation and Characterization of the Fullerenes C_{60} and C_{70} : Third Form Carbon [J] J Chem Soc Chem Commun, 1990, 20: 1 423
- [7] Ettl R, Chao I, Diederich F, et al Isolation of C_{76} , a Chiral (D_2) Allotrope of Carbon [J] Nature, 1991, 353: 149
- [8] Diederich F, Whetten RL, Thilgen C, et al Fullerene Isomerism: Isolation of $\text{C}_{2v} \sim \text{C}_{78}$ and $D_3 \sim \text{C}_{78}$ [J] Science, 1991, 254: 1 768
- [9] Kiguchi K, Nakahara N, Wakabayashi, et al NMR Characterization of Isomer of C_{78} , C_{82} and C_{84} Fullerenes [J] Nature, 1992, 357: 142
- [10] O'Brien SC, Heath JR, Curl RF, et al Photo-physics of Buckminsterfullerene and Other Carbon Cluster Ions [J] J Chem Phys, 1988, 88: 220

Analysis of Carbon Nano-Network Materials by Direct Laser Time of Flight Mass Spectrometry

CAI Yun¹, WANG Jing-lan¹, YING Wan-tao¹, YANG He-yi¹, LU Shang-yi¹, QIAN Xiao-hong¹,
CHEN Zhen-ling², QU Li², ZHANG Jun², ZHAO Yu-liang², GAO Xing-fa², CHAI Zhi-fang²

(1. Institute of Radiation Medicine Academy, Military Medical Sciences, 100850, China;

2. Institute of High Energy physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract The carbon nano-network material is synthesized by the arc discharge of the electrode, which is made of the graphite and metal oxide and placed in the argon atmosphere. The carbon nano-network materials, C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₄ and C₈₂@La are used as analyzed materials. A series of fragment mass peaks corresponding to the C_{2n}-loss (n = 1, 2, 3, ...) of fullerene and metallofullerene molecules are observed in positive mode. The intensities of the fragment ions are found to increase regularly with the increasing size of the carbon cage. Furthermore, intensities for [M-C_{2n}H]⁺ ions are found to be higher than those for [M-C_{2n}]⁺ in all samples. The results provide us with useful information about the cage structure and stability of carbon nano-network materials.

Key words: mass spectrometry; analysis of carbon nano-network materials; direct laser TOFMS; fullerene; metallofullerene

专利简讯

质谱法筛选催化剂

【公开日】 2002 03 13 【公开号】 1340160 【主分类号】 G01N 31/10

【申请日】 2000 01 24 【申请号】 00802941.5 【分类号】 G01N 31/10; H01J 49/42

【申请人】 泰利斯技术股份公司 【地址】 瑞士苏黎世

【发明人】 P·陈; C·希德林 【国际申请】 PCT/B00/00062 2000 1 24

【摘要】 利用质谱分析催化产物,特别是催化周期中与催化剂键合的中间产物,来鉴定催化剂或者鉴定改进的催化剂的筛选方法。具体地说,本方法适用于筛选具有催化作用的有机金属化合物。另外,本方法适用于筛选聚合反应催化剂。本方法使用一种两段(或两步)质谱检测法,其中在第一阶段电离过程中形成的、并且与催化剂性能相关的离子被选择出来,而在第二阶段中利用串联质谱法鉴定与所选择的离子相关的催化剂。在具体实施方案中,由于催化剂(或其一部分)保持附着在产物上,致使催化剂本身暗含在产物分子质量(通常为中间产物)内,因此本发明的筛选方法避免了显式编码过程。