

УДК 546.26-162.31.17.15.546, 31.15.544, 31.15.544-16; 31.15.539.2:54

СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ДЕНИСОВ

аспирант, младший научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
(г. Москва)

saldenisov@gmail.com

ЭЛЛА ЛЕОНТЬЕВНА ДЗИДЗИГУРИ

кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Национальный исследовательский технологический университет МИСиС (г. Москва)

avrorra@gmail.com

БОРИС ВЛАДИМИРОВИЧ СПИЦЫН

доктор химических наук, заведующий лабораторией, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (г. Москва)

spitsyn@phycne.ac.ru

ГАЛИНА АНАТОЛИЕВНА СОКОЛИНА

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (г. Москва)

gasokolina@gmail.com

НИКОЛАЙ ЮРЬЕВИЧ БОЛДЫРЕВ

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт спектроскопии РАН (г. Троицк, Московская область)

nboldyrev@isan.troizk.ru

ОЧИСТКА И МОДИФИКАЦИЯ ПРОДУКТА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА АЛМАЗА

Разрабатываемые нами газофазные методики модификации и очистки УДА позволяют получать наноалмаз с различной химической терминацией поверхности, как следствие – адсорбционными, электрофизическими свойствами и другими. Модификация поверхности наноалмаза позволит целенаправленно и эффективно использовать его в качестве нового поколения адсорбентов в хроматографии, при получении нанокомпозитов, а также в биологии и медицине.

Ключевые слова: УДА, детонационный наноалмаз, модификация, очистка, электропроводность

За последнее десятилетие сформировалось новое междисциплинарное научно-техническое направление «Наночастицы, наноматериалы, нанотехнология», которое стало одним из наиболее быстроразвивающихся в современной науке и высоких технологиях. Резко возросший интерес к ультрадисперсным материалам связан с необходимостью знания их фундаментальных свойств, что должно обеспечить прогресс во вновь возникающих областях физики, материаловедения, химии и биологии [12].

Особый интерес представляет детонационный ультрадисперсный алмаз (УДА). Масштабы его производства в странах СНГ (Россия, Беларусь, Украина) и дальнем зарубежье (КНР, Южная Корея, Япония, Болгария, США) составляют порядка тонн/год. Процесс осуществляется путем взрыва смеси мощных кислорододефицитных ВВ (тринитротолуол, гексоген) в условиях термодинамической стабильности алмаза (~25 ГПа, ~3000 К), для которых на фронте детонационной волны ~1 мкс [9]. Сохранение большей части

выделяющегося углерода в виде алмазной фазы обеспечивается путем «закалки» продуктов взрыва в газообразных (углекислый газ) либо конденсированных (вода, лед) средах [5], [9]. Получаемая алмазодержащая шихта представляет собой черный рыхлый порошок с содержанием алмаза > 50 масс. %, требующий очистки для получения чистого наноалмаза.

Средний размер сферических индивидуальных частиц УДА – 4,2 нм. Однако УДА является фактически промышленным полупродуктом. Его состав (в масс. %): С (~85); О (~11); Н (1–3); N (2–3). Кроме того, УДА может содержать до нескольких масс. % зольных примесей (окислы, карбиды и нитриды Al, Si, Fe, Cr и др.). Каждая частица НА, как и любого твердого тела, согласно остойной теории [11], представляет собой надмолекулу, имеющую монокристаллическое алмазное ядро (остов), окруженное разупорядоченным слоем, покрытым химически связанным с ним покровом («шубой») из функциональных групп: гидридных, карбоксильных, альдегидных, кетонных, эфирных и др.

В настоящее время применение УДА непрерывно расширяется. На его основе разработаны уникальные абразивные материалы. Гидрофильный характер поверхности УДА позволил создать полировальные системы на основе глицерина и этиленгликоля, в их состав входит 5–12 масс. % УДА, что позволяет получать поверхности с параметром шероховатости $\delta = 1\text{--}2$ нм. Известно использование УДА для создания холодных катодов, полевых транзисторов, в хроматографии [1], а также для очистки белков [3], [15], другие применения в медицине и биологии [15]. Одно из наиболее эффективных применений УДА – существенное повышение свойств (твердости, противокоррозионной и противоизносной стойкости) гальванических покрытий на основе Cr, Ni, Au, Ag и пр. [10], [16]. Очевидно, что целенаправленное развитие этих и других областей применения будет обеспечено только при детальном изучении физико-химических свойств ультрадисперсного алмаза.

Физико-химические свойства УДА непосредственно зависят от химического состояния поверхности нанопорошков алмаза, их фазовой чистоты и размера агрегатов частиц. Существенный вклад в свойства материала в ультрадисперсном состоянии вносят поверхностные атомы. Их доля при размере наночастицы алмаза в 4–5 нм (средний диаметр частиц УДА по данным рентгенофазового анализа равен 4,2 нм) составляет 10–15 %.

УДА представляет собой порошок с удельной поверхностью 250–350 $\text{м}^2 \text{ г}^{-1}$ и 90-процентной пористостью, состоит из агрегатов размером в десятки, сотни и даже тысячи нанометров [18].

Вследствие неравновесных условий синтеза для частиц ультрадисперсного алмаза характерны высокая плотность дефектов, активная поверхность и избыточная энталпия образования [9].

Методы модификации поверхности УДА можно разбить на две группы: изменение состава поверхности непосредственно в процессе синтеза и модификация поверхности порошков наноалмаза после их выделения. Реализация контролируемого изменения физико-химических свойств ультрадисперсного алмаза приведет к лучшему пониманию свойств ультрадисперсных систем и может обеспечить создание новых технологий получения и применения УДА, а также улучшение уже известных.

При синтезе и модификации систем наночастиц, наряду с традиционными стратегиями «вверх» и «вниз» в случае готовой системы наночастиц, которую представляет УДА, оправдано введение понятия и использование так называемой фланговой стратегии [12], [22] с целью подготовки огромной совокупности твердых наночастиц к их дальнейшему использованию при создании самоорганизованных наносистем, введения в качестве компонента в нанокомпозиционные материалы и т. п. (рис. 1).

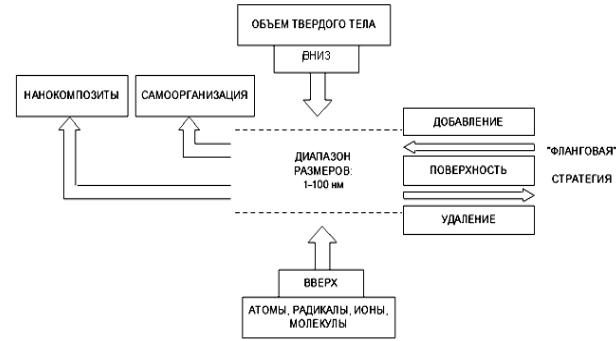


Рис. 1. Три вида стратегии при создании и модифицировании порошкообразного наноалмаза

НЕОБХОДИМОСТЬ И ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Коммерчески доступный УДА может быть квалифицирован как промышленный полупродукт вследствие наличия в его составе как неалмазного углерода, так и неуглеродных примесей.

В настоящее время наиболее распространенной является жидкокапельная технология очистки алмазосодержащей детонационной шихты как от неалмазных форм углерода, так и от неуглеродных примесей в перегретой азотной кислоте (80 атм., 220 °C). Для использования данной технологии необходимы дорогостоящее оборудование и длительный процесс отмывки целевого продукта [6], [17]. Кроме того, поверхность наночастиц алмаза имеет полифункциональный состав, что затрудняет применение УДА при создании нанокомпозитов, использование в качестве адсорбентов и в других областях как традиционной техники, так и новых, в том числе высоких, технологиях. Разрабатываемые нами безжидкостные методы очистки и функционализации поверхности УДА позволили от первоначальной многофункциональной поверхности перейти к практически монофункциональной.

Особенно эффективной представляется обработка в химически активных газовых средах: окислительной, хлорсодержащих (CCl_4 , Cl_2 , HCl) [8], NH_3 , H_2 [13]. В сравнении с обработкой в жидкких средах (концентрированные кислородсодержащие кислоты, раствор триоксида хрома и др.) газофазная обработка имеет несомненное преимущество в значительно более высокой скорости массообмена как на стадии взаимодействия газообразных реагентов с пористой средой, так и при отводе из нее продуктов реакций. Кроме того, газофазные процессы не требуют использования операции по разделению жидкой и твердой фаз. Универсальным и эффективным методом очистки УДА от неуглеродных элементов (благодаря летучести их хлоридов) представляется хлорирование с помощью высокотемпературной обработки в паях HCl , CCl_4 или Cl_2 [7].

Методами химического анализа, РФА, Раман- и Фурье-ИК-спектроскопии установлены [22]:

- возможность целенаправленного изменения химической и фазовой чистоты УДА;
- повышение его структурного совершенства;
- преимущественное покрытие поверхности УДА С-COOH-, С-Cl-, С-H- либо С-NH₂-функциональными группами.

Последнее является одним из необходимых условий для управления поведением ансамбля частиц УДА, в частности для обеспечения процессов их самоорганизации, а также повышения эффективности их введения в алмазосодержащие нанокомпозиты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка от неалмазных форм углерода исходной детонационной шихты (ША-А, НПО «СИНТА», Минск) осуществлялась в проточном газовом реакторе в атмосфере азотной кислоты при температуре выше ее разложения и при давлении 1 атм. Получаемый порошок наноалмаза для краткости будем называть УДА-Э.

В ходе очистки от неалмазного углерода также происходит окисление карбидов металлов (FeC_n и пр.).

Метод очистки от неуглеродных примесей (Fe, Al, Cu, Zn и пр.) заключался в следующем: металлические примеси переводились в соответствующие хлориды, которые при температуре > 700 С имеют существенные величины давления насыщенного пара и могут быть удалены из порошка УДА. Оценка летучести хлоридов металлов примесей проводилась с использованием термодинамического расчетного комплекса «ИВТАНТЕРМО».

Модификация поверхности детонационного алмаза (УДА-СП, полученный из детонационной шихты жидкокомпозитным методом очистки в перегретой азотной кислоте, НПО «СИНТА», Минск) была проведена в проточном газовом реакторе в химически активных газовых средах. Были использованы 4 вида газовых сред при общем давлении 1 атм. и скорости потока ~ 3 л · час⁻¹: CCl₄ (газ-носитель – Ar особой чистоты), 450 °C, 1 ч; Cl₂, 600 °C, 1 ч; гидрирование (H₂), 850 °C, 1 ч; NH₃, 400 °C, 1 ч (обработка в аммиаке проводилась после обработки в хлоросодержащих газовых средах).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгенофазовый анализ и КР-спектроскопия

На рис. 2 представлены дифрактограммы алмазосодержащих продуктов: ША-А, УДА-СП, УДА-Э соответственно, снятые на Fe-излучении. На рис. 2с практически отсутствует гало в мало-угловой области ($2\Theta \sim 32$ °), что свидетельствует о существенном снижении содержания неалмазного углерода после обработки в окислительной газовой среде.

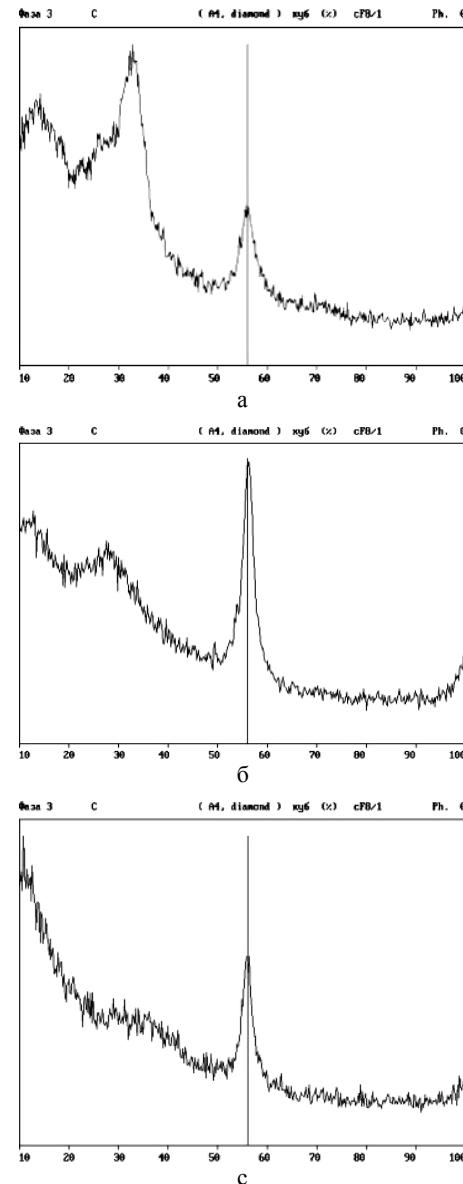


Рис. 2. Дифрактограммы алмазосодержащих продуктов

Таблица 1
ОКР и удельная поверхность
порошков УДА

Образец	ОКР, нм	Удельная поверхность, м ² /г
ША-А	2,9	450
УДА-СП	3,5	310
УДА-Э	4	280

Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) частиц алмазной фазы, согласно данным РФА, представлен в табл. 1.

Исходная детонационная шихта ША-А практически не обнаруживает люминесценции, хотя в ее составе находится не менее 50 масс. % алмазной фазы (рис. 3а). Это связано с большим

поглощением светового излучения в массе исходного продукта детонационного синтеза. При удалении неалмазного углерода появляется заметная люминесценция как от образцов УДА-СП, так и УДА-Э. Очевидно присутствие графита в образцах при снятии КР-спектров, что затрудняло выход светового излучения в видимой области из объема исследуемого образца.

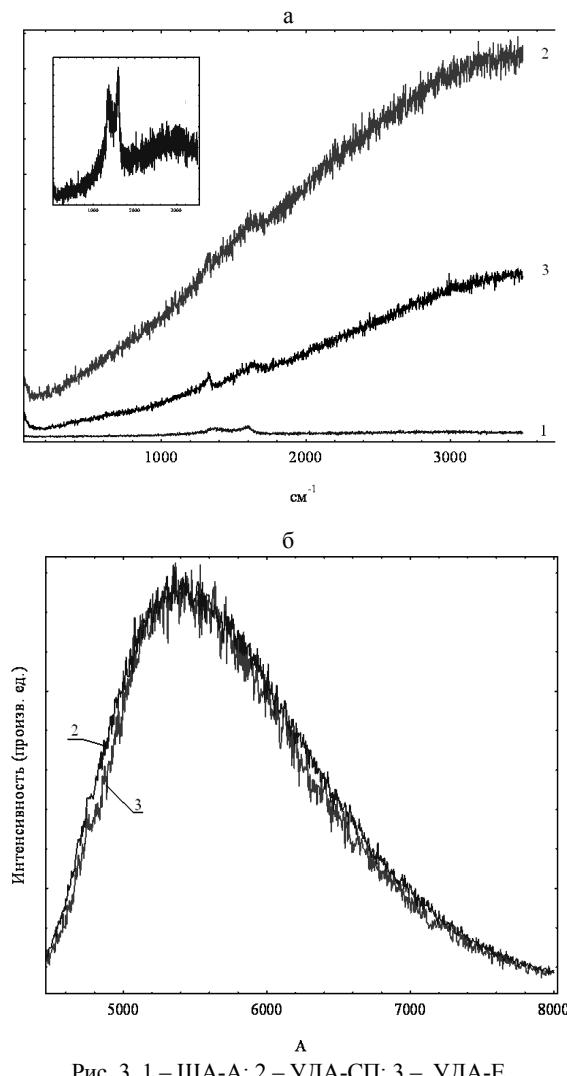


Рис. 3. 1 – SHA-A; 2 – УДА-СП; 3 – УДА-Э

На рис. 3б приведены нормированные по интенсивности спектры люминесценции образцов УДА-СП и УДА-Э. Видно, что широкие полосы люминесценции образцов подобны друг другу. Полуширина полосы люминесценции образца УДА-Э несколько меньше полуширины полосы образца УДА-СП. В [19] был сделан вывод, что если в веществе присутствуют взаимодействующие наночастицы, обладающие π - и σ -связями между атомами углерода, то такая система может обладать сильной фотолюминесценцией. С этой точки зрения можно сделать следующий вывод: когда из шихты, состоящей в

основном из разупорядоченного графита, выделяются наноалмазы, мы получаем систему, содержащую σ - и π -связи между атомами углерода и как следствие – усиление интенсивности фотолюминесценции. В [19] было показано, что снижение размеров наночастиц приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции. Если предположить, что образец УДА-Э имеет меньший разброс наночастиц по размерам, то меньшая интенсивность его фотолюминесценции объясняется тем, что в нем снижена доля частиц с меньшими размерами. Меньший разброс размеров наночастиц алмаза также подтверждается сужением полос КР-спектров и фотолюминесценции.

Основная полоса КР-алмаза обычно проявляется в виде характерной узкой линии на частоте 1332 cm^{-1} [24]. В случае всех исследованных нами образцов полоса, соответствующая sp^3 -углероду алмазной решетки, проявилась при $\sim 1325 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4). Небольшое смещение в низкочастотную область и уширение полосы обусловлено наноразмерами алмазных частиц [21].

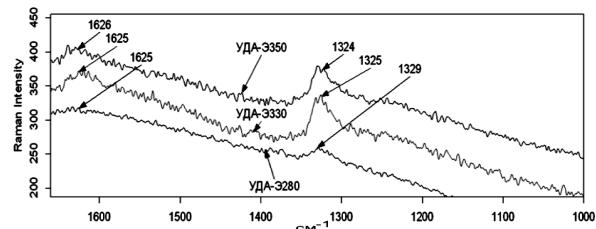


Рис. 4. КР-спектры образцов УДА-Э_{280, 330, 350} (индекс означает температуру окисления SHA-A в парах азотной кислоты)

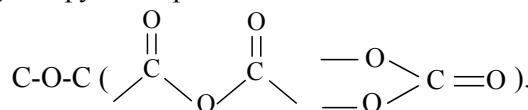
Во всех образцах в области 1625 cm^{-1} наблюдается широкий пик, вызванный присутствием в порошках УДА-Э неалмазного углерода, вероятнее всего графита. В спектре КР монокристаллического графита имеется интенсивный максимум при 1585 cm^{-1} ; для поликристаллического графита данный пик расщепляется на два пика: 1585 и 1627 cm^{-1} . Для образцов УДА-Э_{330, 350, 380} интенсивность алмазного пика весьма велика и сопоставима с интенсивностью пика неалмазного углерода, что указывает на высокое содержание алмазной фазы в порошках УДА-Э, поскольку чувствительность КР по графиту при длине волн в возбуждении $> 500 \text{ нм}$ превышает чувствительность алмазной фазы в несколько десятков раз.

Для подтверждения фазовой чистоты УДА-Э нами было проведено окислительное химическое титрование бихроматом калия в серной кислоте порошков УДА-Э, полученных при температурах $280\text{--}380 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Содержание неалмазного углерода составляет $\sim 0,6$ масс. %, что совпадает со значением для УДА-СП $\sim 0,5$ масс. % в пределах ошибки метода. Проведенная нами методика окислительного химического титрования не по-

зволяет определить точное содержание неалмазного углерода в образцах УДА-СП и УДА-Э, но ее можно использовать для качественного сравнения образцов НА.

ИК-исследования порошков НА

В спектре поглощения УДА-Э (рис. 5) присутствует интенсивная полоса связанных водородными связями поверхностных гидроксильных групп и адсорбированной воды с широким максимумом при 3440 см^{-1} . Полоса 1108 см^{-1} обусловлена присутствием на поверхности мостиковых групп (С-О-С). При 1629 см^{-1} наблюдаются деформационные колебания гидроксильных групп как на поверхности УДА, так и в воде, адсорбированной в порошке УДА. Широкая полоса $1345\text{--}1122 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебанию алмазной решетки. Полоса 1806 см^{-1} соответствует колебанию карбонильных групп, связанных друг с другом через мостиковые связи



Спектр УДА-СП (рис. 5) подобен спектру УДА-Э с незначительными отличиями. Ответственный за связь ($>\text{C}=\text{O}$) находится при 1745 см^{-1} , что указывает на отсутствие мостиковых связей при карбоксильных группах.

Химическое состояние поверхности образцов УДА-СП и УДА-Э подобно, но можно предположить, что на поверхности образца УДА-Э концентрация кислородсодержащих групп выше,

чем на УДА-СП, что выражается в наличии мостиковых С-О-С-связей.

Исследования гидрофильности порошков УДА

Адсорбция влаги из атмосферы воздуха порошками УДА может отражать состояние функционализации поверхности наноалмаза. Согласно литературным данным, увеличение концентрации полярных кислородсодержащих групп на поверхности наноалмаза ($>\text{C}=\text{O}$, С-ОН, С-О-С) должно приводить к росту гидрофильности поверхности порошков УДА. С целью подтверждения предположения о том, что химическое воздействие паров азотной кислоты на поверхность частиц наноалмаза приводит к ее сильному окислению, были проведены измерения адсорбции воды порошками УДА-Э и УДА-СП из атмосферы воздуха.

Кроме того, представляло интерес исследование влияния температуры обработки ША-А в парах азотной кислоты на гидрофильные свойства поверхности.

Изменение влажности воздуха на 5–10 % от среднего значения в 35 % практически не влияет на количество адсорбированной воды образцами УДА-Э и УДА-СП.

Как видно из рис. 6, количество адсорбированной воды порошками УДА-Э превышает значения для УДА-СП в ~2 раза. Увеличение температуры обработки ША-А в парах азотной кислоты также приводит к увеличению гидрофильности порошков УДА-Э.

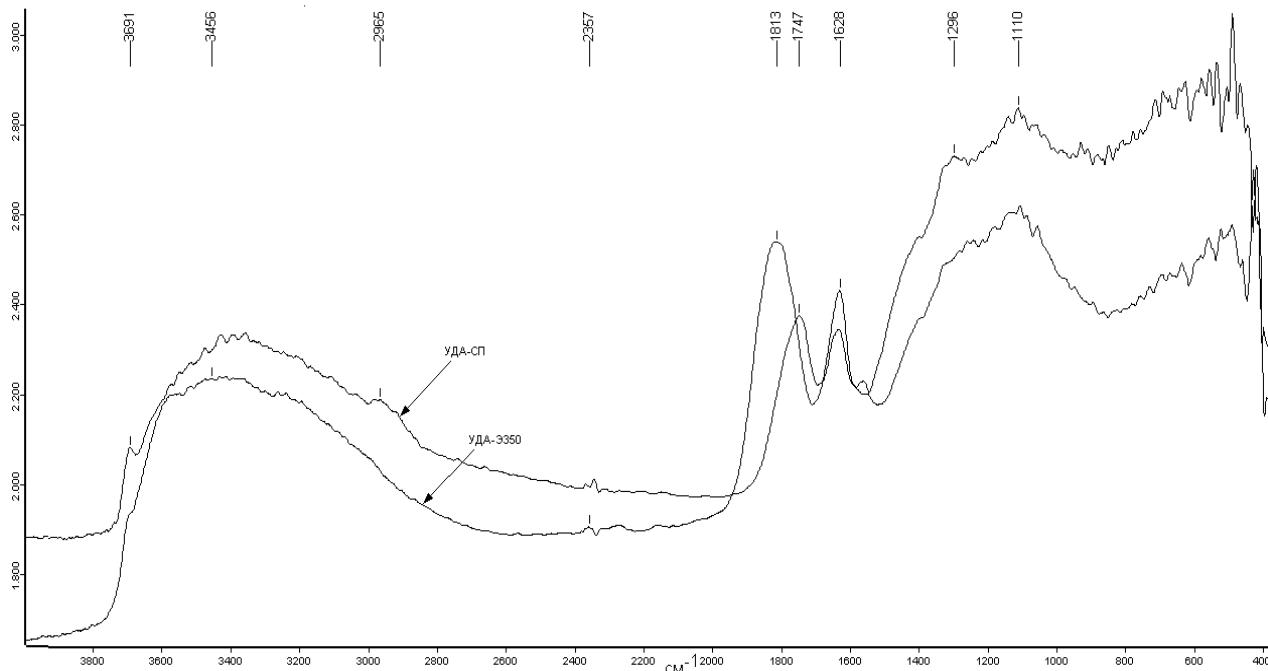


Рис. 5. ИК-спектры УДА-Э и УДА-СП

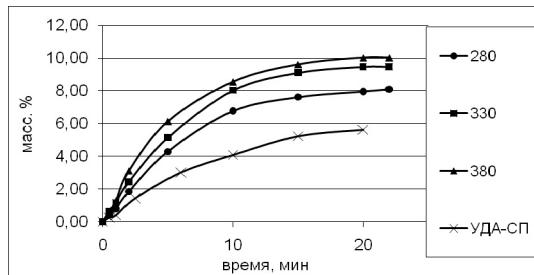


Рис. 6. Адсорбция паров воды из атмосферы при относительной влажности воздуха $\sim 35\%$ порошками УДА-Э (цифры – температура получения УДА-Э) и УДА-СП при 298 К

Полученные данные указывают на то, что обработка в парах азотной кислоты позволяет получить НА с сильно окисленной поверхностью (с высоким содержанием полярных кислородсодержащих групп).

Степень гидрофильности можно количественно оценить по величине свободной энергии

$$(\Delta G_s = -RTn \lg \left(\frac{P}{P_n} \right); \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{г}}) \quad [4],$$

где R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; n – число молей воды, адсорбированной 1 г порошка; P – парциальное давление паров воды; P_n – давление насыщенных паров воды.

Электрофизические измерения порошков НА

Из-за огромной разницы в величинах электропроводности алмаза (10^{10} – 10^{12} Ом · см) и неалмазных форм углерода (у графита $\rho \sim 1$ – 10^3 Ом · см, у алмазоподобного углерода $\rho \sim 10^3$ – 10^6 Ом · см) измерение электропроводности является чувствительным методом к обнаружению различных фаз углерода в исследованном материале.

Было измерено электросопротивление порошков ША-А, окисленной в парах азотной кислоты (рис. 7), в зависимости от длительности обработки и потери массы порошка ША-А соответственно; проведено сопоставление полученных данных с величиной электросопротивления УДА-СП.

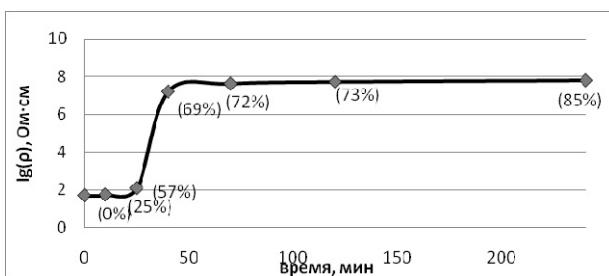


Рис. 7. Зависимость удельного электросопротивления от времени обработки ША-А в атмосфере азотной кислоты (значения, приведенные в скобках, – потеря массы ША-А в процессе окисления)

Таблица 2
Гидрофильность порошков НА:
УДА-СП и УДА-Э

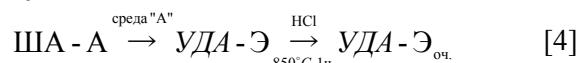
Образец	$\Delta G_s, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{г}}$
УДА-СП	2,95
УДА-Э ₂₈₀	5,33
УДА-Э ₃₃₀	5,84
УДА-Э ₃₈₀	6,87

Из рис. 7 видно, что значение удельного электросопротивления начинает резко меняться в районе $\sim 57\%$ потери массы и выходит на плато. Дальнейшая убыль массы детонационной шихты не приводит к увеличению удельного электросопротивления, что свидетельствует о незначительном содержании неалмазного углерода в образце.

Значения удельного электросопротивления образцов УДА-Э и УДА-СП, хорошо осущенных над фосфорным ангидридом, совпадают (10^{12} Ом · см), что подтверждает эффективность метода очистки ША-А в парах азотной кислоты.

Очистка от неуглеродных примесей

Получение УДА из детонационной шихты по схеме



позволяет получить продукт не только фазовочистый, но и со сниженным содержанием зольных примесей (рис. 8). Однако удаление меди с поверхности частиц УДА составляет отдельную проблему.

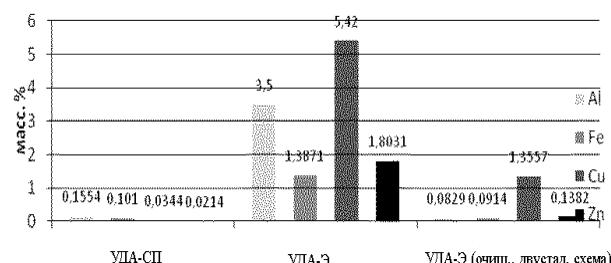


Рис. 8. Содержание металлов примесей в порошках НА: УДА-СП, УДА-Э, УДА-Э (очищенный по двухступенчатой схеме)

Трудность удаления меди из порошка УДА-Э объясняется, по нашему мнению, рядом причин:

- медь, возможно, связана с поверхностью НА;
- хлориды меди легко гидролизуются при высоких температурах (в процессе очистки от неуглеродных примесей хлористым водородом, в реакции с которым оксиды металлов превращаются в хлориды и выделяется вода);
- хлориды меди обладают малой летучестью.

Модификация поверхности УДА

На рис. 9 приведены ИК-спектры исходного и модифицированных образцов. Как видно из представленных рисунков, обработка в газовых средах приводит к изменению структуры поверхности модифицированных образцов по сравнению с исходным УДА.

Гидрирование образца приводит к увеличению интенсивности пиков при 2940 и 2878 cm^{-1} , ответственных за валентные колебания С-Н-связей, а также к исчезновению пика при $\sim 1760\text{ cm}^{-1}$, отвечающего валентным колебаниям связи С=О (рис. 9). Пик при 1640 cm^{-1} несколько снижается, что говорит о снижении концентрации связей С=С. Кроме того, эта область частот отвечает деформационным колебаниям воды, что может говорить об увеличении концентрации гидроксильных групп при восстановлении двойных связей между атомами углерода. Происходит смещение пика, соответствующего колебаниям связи $\nu(\text{C}=\text{C})$, подобной связи между атомами углерода в бензоле, с 1563 до 1466 cm^{-1} . Также несколько увеличивается и смещается пик около 1340 cm^{-1} , обусловленный валентными колебаниями связи С-О. Данный пик может также отвечать связи О=С-Н. Появляются пики при 1214 и 1165 cm^{-1} , которые можно отнести к эфирной связи С-О-С и связи С-О в третичных спиртах со-

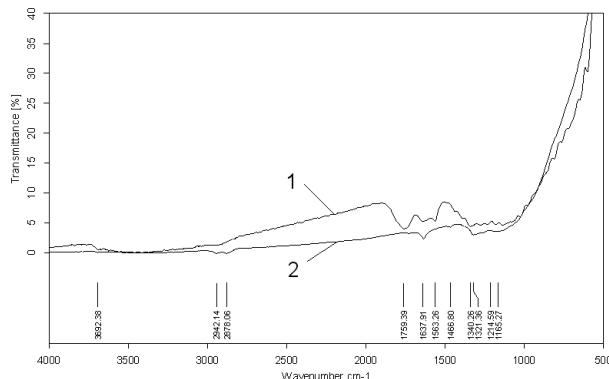


Рис. 9. ИК-спектры для УДА-СП исх (1) и УДА-Н₂,850 (2)

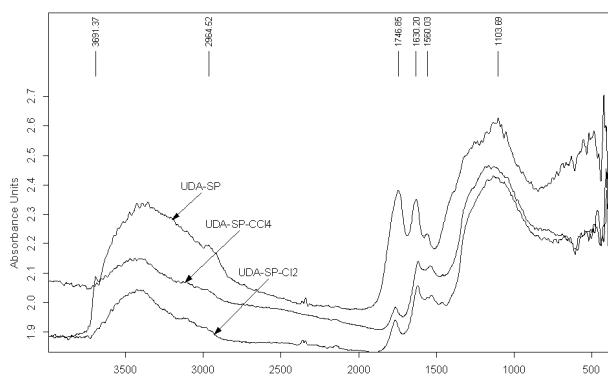


Рис. 10. ИК-спектр исходного УДА-СП, обработанного в парах ССl₄ (УДА-СП-ССl₄) и хлорированного в атмосфере Cl₂ (УДА-СП-Cl₂)

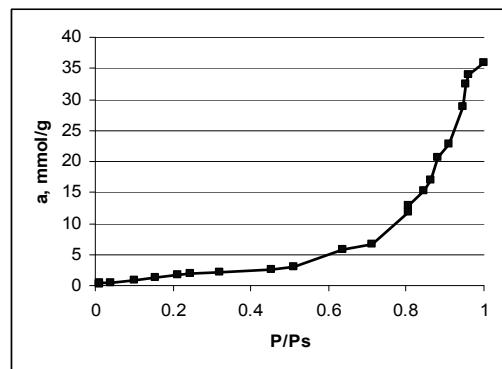


Рис. 11. Адсорбция воды порошком УДА-СП

ответственно. Исходя из этих данных, можно сделать вывод о том, что прогрев УДА-СП в атмосфере водорода приводит к гидрированию поверхности.

Согласно данным ТГА, при окислении гидрированного образца на воздухе происходит первоначальное увеличение массы образца, а только затем ее снижение, что, по всей видимости, связано с окислением С-Н-связей.

ИК-спектры (рис. 10) образцов УДА-СП, обработанных в парах ССl₄ при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в атмосфере Cl₂ при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, подобны друг другу. На данных спектрах интенсивности пиков 1746 и 1630 cm^{-1} снижены в сравнении с УДА-СП, что, по нашему мнению, свидетельствует о хлорировании поверхности. Исчезает вовсе пик при $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$, обусловленный колебаниями распределенной связи между атомами углерода (С=С). При этом появляются слабые пики при 1177 и 1122 cm^{-1} для УДА-СП-Cl₂ и при 1120 cm^{-1} для УДА-СП-ССl₄, которые можно отнести к валентным колебаниям связи С-Cl.

Косвенным подтверждением хлорирования может служить тот факт, что количество воды, адсорбированной из атмосферы воздуха для хлорированных образцов, составляет 2 масс. % ($\Delta G_s = 1,4\text{ Дж/моль} \cdot \text{г}$), а для УДА-СП – 4,5 масс. % ($\Delta G_s = 2,92\text{ Дж/моль} \cdot \text{г}$). При относительных влажностях в диапазоне 20–45 % нет сильной зависимости между количеством адсорбированной воды и влажностью для хлорированных образцов и исходного УДА-СП (рис. 11).

На рис. 12 представлены ИК-спектры исходного УДА-СП и аминированных УДА-СП после хлорирования в среде ССl₄ и Cl₂ (УДА-СП-ССl₄-NH₃, УДА-СП-Cl₂-NH₃). Спектры для обоих образцов подобны. Для УДА-СП-Cl₂-NH₃ полностью исчезает пик при $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$, отвечающий $\nu(\text{C=O})$, для УДА-СП-ССl₄-NH₃ соответствующий пик снижается. Как и для вышеописанных образцов, происходит смещение пика, обусловленного распределенной двойной связью между атомами углерода от 1562 до $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$. Пик при $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ увеличивается. Эта линия относится не только к валентным колебаниям связи С=С, но также обусловливается

валентными колебаниями связи С-Н. Слабые пики при 1318 и 1157 cm^{-1} для УДА-СП- $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ и при 1276 и 1144 cm^{-1} для УДА-СП- $\text{CCl}_4\text{-NH}_3$ можно отнести к деформационным колебаниям связи С-Н. Таким образом, высокотемпературная обработка в аммиаке приводит к аминированию поверхности УДА. Частоты колебаний первичных аминов: $\nu(\text{N-H})$ лежат в области 3550–3250 cm^{-1} , $\delta(\text{N-H})$ – 1650–1590 cm^{-1} , они не наблюдаются, ввиду того, что могут быть закрыты более интенсивными полосами адсорбированной воды [15].

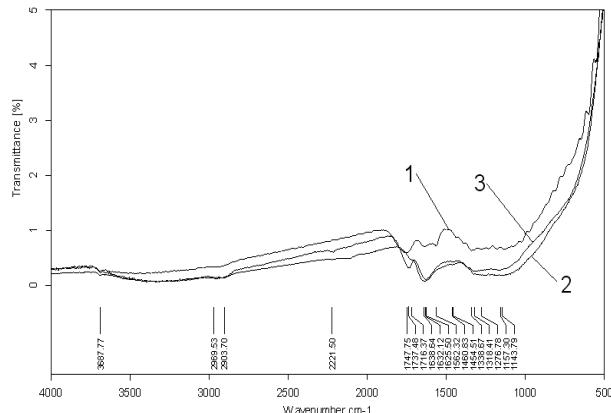


Рис. 12. ИК-спектры для УДА-СП (1), УДА-СП- $\text{CCl}_4\text{-NH}_3$ (2) и УДА-СП- $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ (3)

Косвенным подтверждением аминирования поверхности может служить увеличение адсорбции воды УДА-СП- NH_3 до 10 масс. % ($\Delta G_s = 3,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{г}$).

После аминирования содержание азота в образцах увеличивается в 4 раза (табл. 3), при этом снижается содержание хлора, что говорит о протекании химического взаимодействия на поверхности порошка наноалмаза. Если исходить из того, что реакции аминирования протекают полностью, то объяснить факт, что после аминирования в образцах остается некоторое количество хлора, возможно встраиванием хлора в оболочку частиц УДА.

Окисление исходного порошка УДА описывается 5 термическими пиками, а для образцов, обработанных в водороде, в парах тетрахлорметана, а также в среде хлора – двумя, что свидетельствует о снижении полифункциональности поверхности порошка УДА при обработке в химически активных средах. Для аминированных образцов УДА характерно окисление в один этап.

Таблица 3

Отношение атомного содержания химических элементов в различных образцах УДА-СП (данные приведены на 100 атомов углерода)

Образец	C:N:O:Cl
УДА-СП _{исх.}	100:2.5:6.2:0.02
УДА-СП _{Cl₂,600}	100:1.1:8.5:6.9
УДА-СП _{NH₃, (Cl₂,400)}	100:4.6:14.8:1.5

Электропроводность УДА

Электрофизические измерения зависимости проводимости G УДА от температуры проводились для четырех образцов: УДА-СП, УДА-СП- H_2 , УДА-СП- CCl_4 и УДА-СП- Cl_2 .

Каждое измерение состояло из 1–2 циклов, затем образцы окисляли на воздухе и снова проводили измерения. Предварительно были сняты вольт-амперные характеристики каждого из образцов, измерения электропроводности проводились на омическом участке ВАХ. Полученные результаты представлены на рис. 13–15.

При комнатной температуре минимальной проводимостью обладает исходный порошок УДА-СП. Гидрирование увеличивает проводимость G на 2 порядка – от $\sim 10^{-14}$ до $\sim 10^{-12} \text{ Ом}^{-1}$, хлорирование в четыреххлористом углероде приводит к увеличению проводимости на 1 порядок, а хлорирование в среде хлора – на 2. Привитые при модифицировании поверхности функциональные группы, а также их концентрация влияют на спектр электронных состояний алмаза, в результате чего повышается проводимость УДА. Это подтверждается тем, что в исследованном интервале температур проводимость образцов носит активационный характер (о характере проводимости можно судить по форме кривых зависимости $G(T)$) и подчиняется закону:

$$G = G_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}.$$

Для образцов УДА-СП_{исх.} и УДА-СП_{H₂,850} зависимость проводимости $G = f(T)$ описывается двумя экспонентами с энергиями активации E_{ah} в области $293 < T < 400 \text{ К}$, и E_{ah} при $400 < T < 700 \text{ К}$. Зависимость $G(T)$ для хлорированных порошков описывается одной экспонентой с одной энергией активации. Энергии активации приведены в табл. 4.

Типичная для алмаза величина энергии активации, обусловленная наличием азота в его решетке, проявляется только для исходного порошка УДА-СП в области высоких температур и равна $\sim 1,7 \pm 0,02 \text{ эВ}$.

Исходя из полученных данных предположим, что проводимость модифицированных порошков может быть связана с наличием поверхностных функциональных групп, играющих определяющую роль в данном процессе.

Температурная зависимость проводимости измерялась в 2 циклах: нагревания и охлаждения. Для гидрированных образцов (рис. 13) изменилась форма кривой. Это говорит о снижении E_{ah} , при этом проводимость при высоких температурах остается прежней, что может быть связано с удалением адсорбированной воды. Для хлорированных образцов (рис. 14, 15) наблюдается параллельное смещение зависимостей проводимости при прогреве в вакууме до 430 °С. Это говорит о том, что энергии активации проводимости остаются постоянными, а величина проводимости

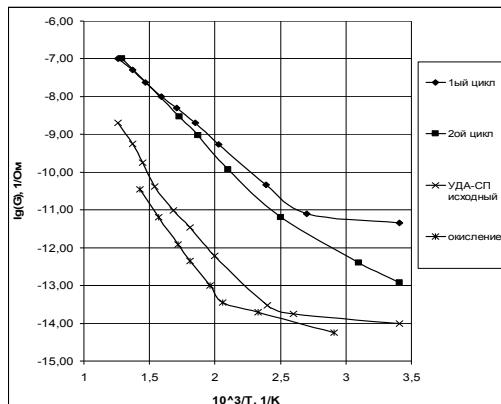


Рис. 13. Зависимость проводимости $G(T)$ для образца УДА-СП- H_2 в сравнении с УДА-СП

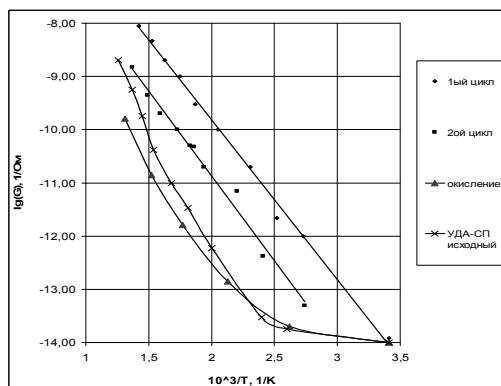


Рис. 14. Зависимость проводимости $G(T)$ для образца УДА-СП- CCl_4 в сравнении с УДА-СП

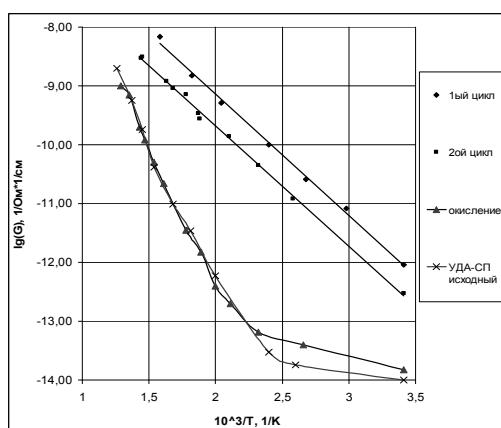


Рис. 15. Зависимость проводимости $G(T)$ для образца УДА-СП- $\text{Cl}_2,600$ в сравнении с УДА-СП_{исх}

Таблица 4

Энергии активации проводимости для исходного и модифицированных образцов УДА

Образец	Энергия активации E_a	
	E_{ah}	E_{ab}
УДА-СП	$0,3 \pm 0,02$	$1,7 \pm 0,02$
УДА-СП- H_2	$0,42 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,02$
УДА-СП- CCl_4	$0,58 \pm 0,02$	
УДА-СП- Cl_2	$0,55 \pm 0,02$	

снижается. Объяснить это можно тем, что после прогрева происходит снижение концентрации функциональных групп, привитых к поверхности при хлорировании, которые и обусловили повышение проводимости, а энергетическое положение электронных состояний осталось постоянным.

После окисления исследуемых образцов на воздухе при температуре $\sim 450^\circ\text{C}$ в течение 30 мин их проводимость заметно снижается, практически возвращаясь к уровню УДА-СП.

ВЫВОДЫ

Разрабатываемые нами газофазные методики модификации и очистки УДА позволяют, в частности, получать наноалмаз с различной химической терминацией поверхности и как следствие – адсорбционными [1], [2], электрофизическими и другими свойствами. Одним из важных новых результатов является установленная возможность перейти от первоначальной многофункциональной поверхности к практически монофункциональной. Получение УДА с заданным химическим составом поверхности позволяет расширить применение наноалмаза в газовой и жидкостной хроматографии [1], в медицине и биологии [3], [15].

Одним из основных факторов, сдерживающих применение УДА в промышленности, науке и технике, остается его низкая седиментационная устойчивость в водных растворах.

В настоящее время в литературе известна только одна эффективная технология дезагрегации УДА – в шаровой мельнице с шариками микронного размера из стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония [20].

Можно предполагать, что использование электрогидродинамического удара (эффект Юткина) позволит диспергировать порошки УДА непосредственно в среде растворителя и получать устойчивые коллоидные системы УДА – воду и прочие жидкости.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность за предоставление образцов УДА и детонационной шихты А. П. Корженевскому и Ф. Н. Олесику. Мы признательны М. Р. Киселеву за проведение ТГА, В. Г. Севастянову – за предоставление возможности проведения термодинамических расчетов на комплексе «ИВТАНТЕРМО», Г. А. Петуховой, Н. Н. Мельнику – за проведение исследований и обсуждение результатов, А. Г. Чопуровой – за участие в экспериментах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белякова Л. Д., Буланова А. В., Ларионов О. Г., Паркаева С. А., Спицын Б. В. Исследование химии поверхности ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 1. С. 66–74.
- Белякова Л. Д., Кудинова А. Н., Ларионова А. О., Ларионов О. Г., Спицын Б. В. Исследование поверхностных свойств ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. С. 503.
- Бондарь В. С., Пузырь А. П. и др. Детонационные наноалмазы: создание новых материалов и технологий для выделения белков // Российские нанотехнологии. 2008. № 56. С. 42–45.
- Верещагин А. Л. Детонационные наноалмазы. Барнаул: БГУ, 2001. 176 с.
- Верещагин А. Л. Свойства детонационных алмазов. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2005. 174 с.
- Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003. 272 с.
- Денисов С. А. Разработка газофазного метода очистки продуктов детонационного синтеза наноалмаза от неалмазного углерода и неуглеродных примесей: Дипломная работа. РХТУ, 2009.
- Денисов С. А., Чопурова А. Г., Спицын Б. В. Воздействие газовой обработки на поверхностные свойства наноалмаза // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21. № 8. С. 67–71.
- Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 671.
- Рыжов Е. В., Кощеев Ю. Л., Денисов С. А., Кузнецов С. А. Наноалмазные покрытия для ремонта производственной оснастки // Журнал РИТМ (в печати).
- Спицын Б. В. Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. М.: Изд-во ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 2002. Т. 2.
- Спицын Б. В., Денисов С. А. и др. Функционализация наночастиц детонационного алмаза // Современные проблемы физической химии наноматериалов. М.: Физматлит, 2008.
- Чопурова А. Г. Газофазные методы модификации поверхности продуктов детонационного синтеза наноалмаза: Дипломная работа. РХТУ, 2009.
- Юткин Л. А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, 1986. 253 с.
- Am and Schrand M., Ciftan Hens Suzanne A., Shenderova Olga A. Nano-diamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2009. Vol. 34. P. 18–74.
- Burkhardt G. K., Dolmatov V. Yu., Osawa E., Orlova E. A. Investigation of properties of chrome-nanodiamond coatings based on detonation producers // 9th biennial international workshop Fullerenes and atomic clusters. July 6–10, 2009, St. Petersburg, Russia.
- Dolmatov V. Yu., Sushch V. G., Marchukov V. A., Krauklich I. V., Verteennikova M. V. Effective purification of detonation synthesis nanodiamonds (DND) with diluted nitric acid // Program Book of 2nd conference on NDNC 2008 (New Diamond & Nano carbons). Taipei, Taiwan, May 26th–29th. 2008. P. 193.
- Kulakova I. I. Surface chemistry of nanodiamonds // Phys. Solid State. 2004. Vol. 46. P. 636–643.
- Melnik N. N., Zavaritskaya T. N., Karavanski V. A. Surface and bulk states of disordered carbon and their optical properties // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5507. P. 103–109.
- Osawa E. Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond // Diamond and Related Materials. 2007. Vol. 16. Issue 12. P. 2018–2022.
- Qian J., Pantea C., Huang J. et al. Graphitization of diamond powders of different sizes at high pressure – high temperature // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 2691–2697.
- Spitsyn B. V., Davidson J. L., Gradoboev M. N., Serebryakova N. V., Karpukhina T. A., Kulakova I. I., Melnik N. N. Inroad to modification of detonation nanodiamond // Diamond and Related Materials. 2006. Vol. 15. № 2–3. P. 296–299.
- Von H. Schäfer, Etzel K. Über die Wanderung von Kupfer(I)-oxyd und von Kupfer im Temperaturgefalle // Z. Anorg. Allg. Chem. 1957. B. 291. S. 294–304.
- Yushin G. N., Oswald S., Padalko V. I. et al. Effect of sintering on structure of nanodiamond // Diamond & Related Materials. 2005. Vol. 14. P. 1721–1729.