

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)

avrora@gmail.com

БОРИС ВЛАДИМИРОВИЧ СПИЦЫН

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

spitsyn@phych.ea.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 нанокompозитов, 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), длящихся на фронте детонационной волны ~1 мкс [9]. Сохранение большей части

выделяющегося углерода в виде алмазной фазы обеспечивается путем «заковки» продуктов взрыва в газообразных (углекислый газ) либо конденсированных (вода, лед) средах [5], [9]. Получаемая алмазсодержащая 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 несколько масс. % зольных примесей (окислы, карбиды и нитриды Al, Si, Fe, Cr и др.). Каждая частица НА, как и любого твердого тела, согласно остовной 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 $250\text{--}350\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$ 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 энтальпия образования [9].

Методы модификации поверхности УДА можно разбить на две группы: изменение состава поверхности непосредственно в процессе синтеза и модифицирование поверхности порошков нанопорошков алмаза 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 модифицировании систем наночастиц, наряду с традиционными стратегиями «вверх» и «вниз» в случае готовой системы наночастиц, которую представляет УДА, оправданно 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 наноконпозиционные материалы и т. п. (рис. 1).

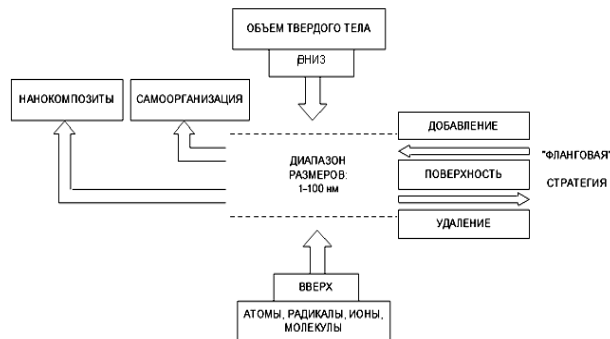


Рис. 1. Три вида стратегии при создании и модифицировании порошкообразного нанопорошка

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 жидкофазная 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 наноконпозиций, 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 жидких 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 парах 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-N- 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 нанокмпозиты.

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 жидкофазным 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: ССl₄ (газ-носитель – Аг особой чистоты), 450 °С, 1 ч; Cl₂, 600 °С, 1 ч; гидрирование (Н₂), 850 °С, 1 ч; NH₃, 400 °С, 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 малоугловой области (2θ ~ 32 °), что свидетельствует о существенном снижении содержания неалмазного углерода после обработки в окислительной газовой среде.

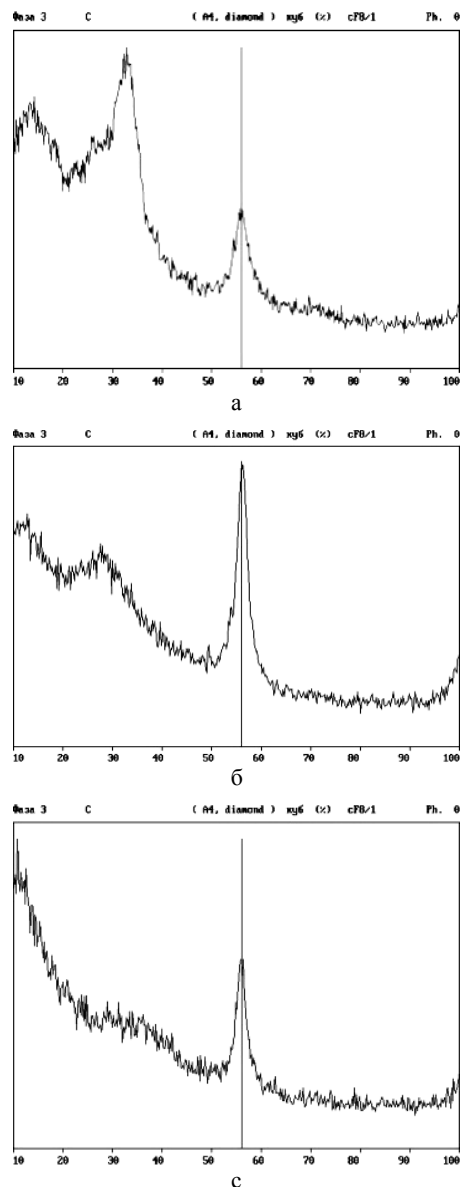


Рис. 2. Дифрактограммы алмазосодержащих продуктов

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 снятиях КР-спектров, что затрудняло выход светового излучения в видимой области из объема исследуемого образца.

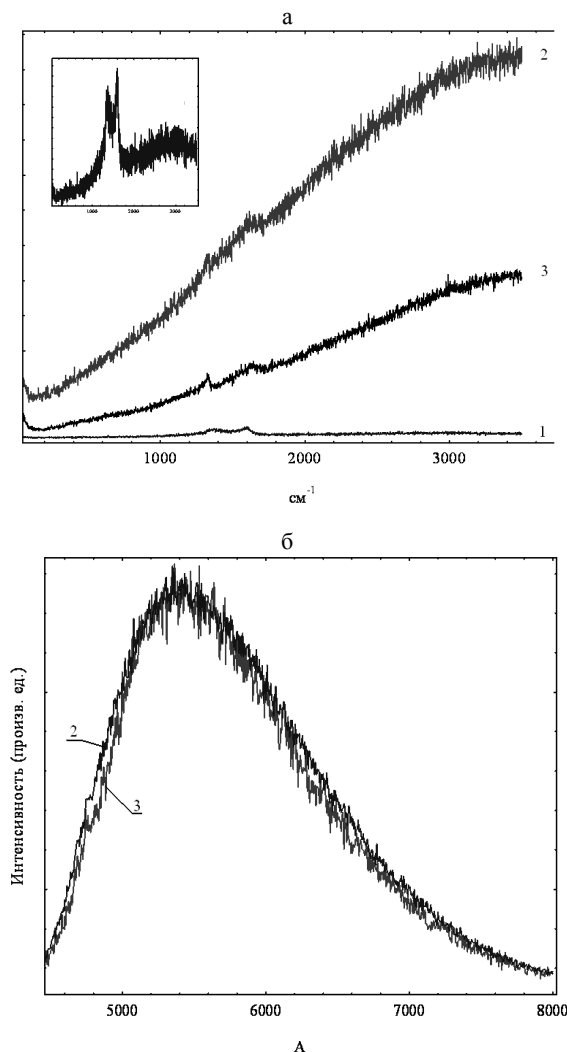


Рис. 3. 1 – УДА-А; 2 – УДА-СП; 3 – УДА-Е

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 см^{-1} [24]. В случае всех исследованных нами образцов полоса, соответствующая sp^3 -углероду алмазной решетки, проявилась при $\sim 1325\text{ см}^{-1}$ (рис. 4). Небольшое смещение в низкочастотную область и уширение полосы обусловлено наноразмерами алмазных частиц [21].

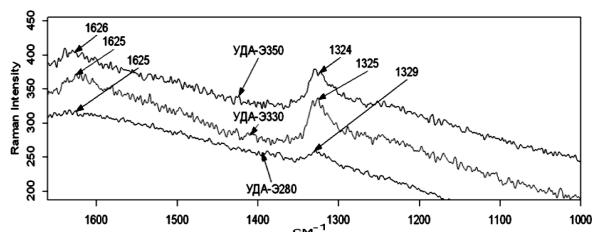


Рис. 4. КР-спектры образцов УДА-Э_{280, 330, 350} (индекс означает температуру окисления ША-А в парах азотной кислоты)

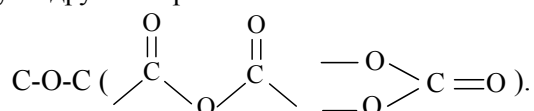
Во всех образцах в области 1625 см^{-1} наблюдается широкий пик, вызванный присутствием в порошках УДА-Э неалмазного углерода, вероятнее всего графита. В спектре КР монокристаллического графита имеется интенсивный максимум при 1585 см^{-1} ; для поликристаллического графита данный пик расщепляется на два пика: 1585 и 1627 см^{-1} . Для образцов УДА-Э_{330, 350, 380} интенсивность алмазного пика весьма велика и сопоставима с интенсивностью пика неалмазного углерода, что указывает на высокое содержания алмазной фазы в порошках УДА-Э, поскольку чувствительность КР по графиту при длине волны возбуждения $> 500\text{ нм}$ 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 $280\text{--}380^\circ\text{C}$. Содержание неалмазного углерода составляет $\sim 0,6\text{ масс. \%}$, что совпадает со значением для УДА-СП $\sim 0,5\text{ масс. \%}$ в пределах ошибки метода. Проведенная нами методика окислительного химического титрования не по-

звolyет 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 (C-O-C). 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 ($>C=O$) 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 ($>C=O$, $C-OH$, $C-O-C$) 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.

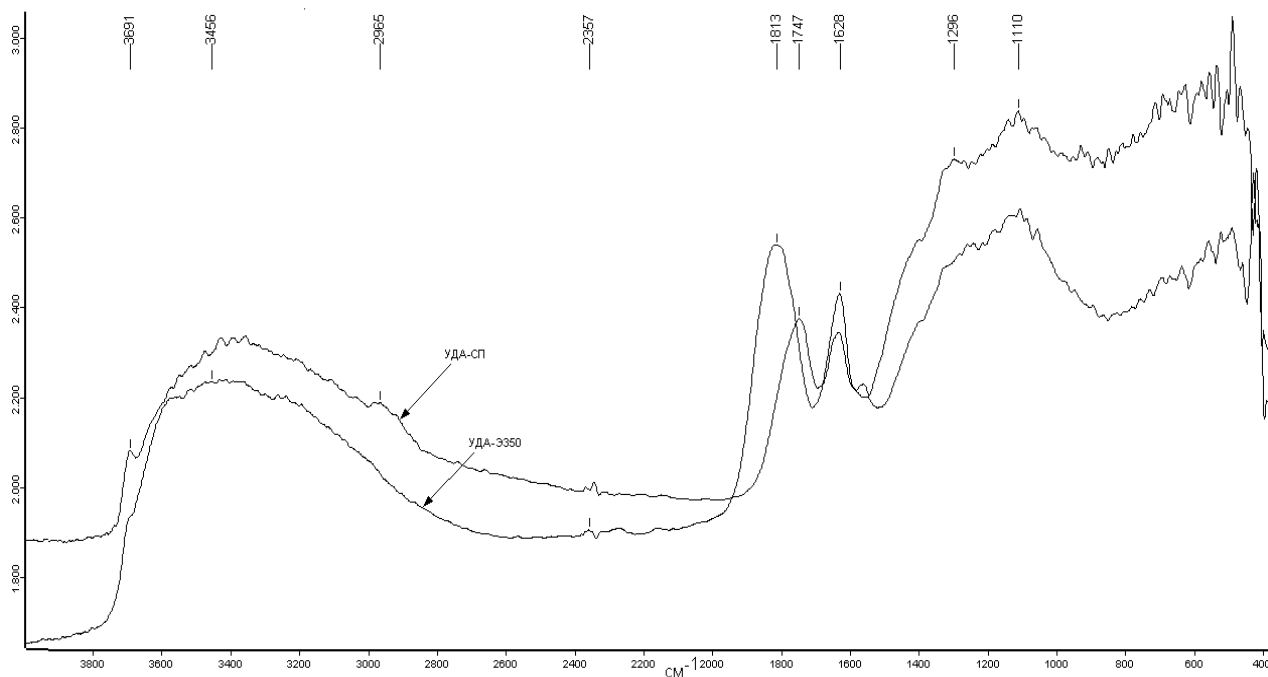


Рис. 5. ИК-спектры УДА-Э и УДА-СП

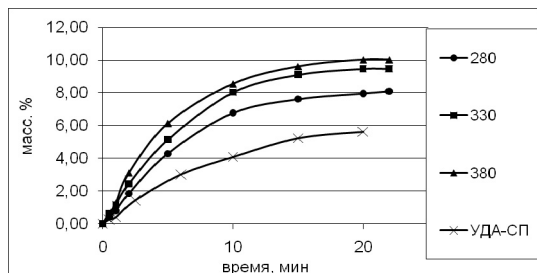


Рис. 6. АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ ИЗ АТМОСФЕРЫ при относительной влажности воздуха ~35 % порошками УДА-Э (цифры – температура получения УДА-Э) и УДА-СП при 298 К

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

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

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.

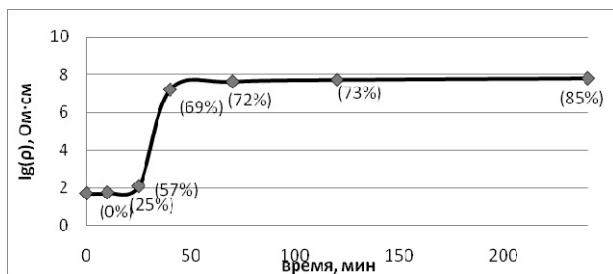


Рис. 7. Зависимость удельного электросопротивления от времени обработки ША-А в атмосфере азотной кислоты (значения, приведенные в скобках, – потеря массы ША-А в процессе окисления)

Таблица 2

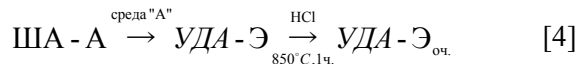
Гидрофильность порошков НА: УДА-СП и УДА-Э	
Образец	$\Delta G_s, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{г}}$
УДА-СП	2,95
УДА-Э ₂₈₀	5,33
УДА-Э ₃₃₀	5,84
УДА-Э ₃₈₀	6,87

Из рис. 7 видно, что значение удельного электросопротивления начинает резко меняться в районе ~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 осушенных 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 фазово-чистый, но и со сниженным содержанием зольных примесей (рис. 8). Однако удаление меди с поверхности частиц УДА составляет отдельную проблему.

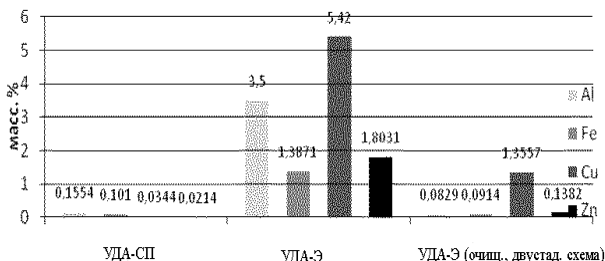


Рис. 8. Содержание металлов примесей в порошках НА: УДА-СП, УДА-Э, УДА-Э (очищенный по двухступенчатой схеме)

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 см^{-1} , ответственных за валентные колебания С-Н-связей, а также к исчезновению пика при $\sim 1760\text{ см}^{-1}$, отвечающего валентным колебаниям связи С=О (рис. 9). Пик при 1640 см^{-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 см^{-1} . Также несколько увеличивается и смещается пик около 1340 см^{-1} , обусловленный валентными колебаниями связи С-О. Данный пик может также отвечать связи О=С-Н. Появляются пики при 1214 и 1165 см^{-1} , которые можно отнести к эфирной связи С-О-С и связи С-О в третичных спиртах со-

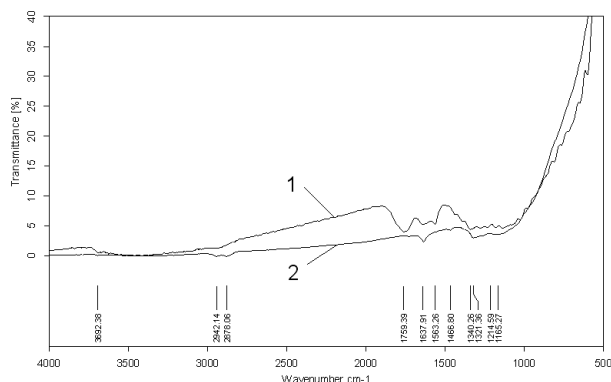


Рис. 9. ИК-спектры для УДА-СП_{исх} (1) и УДА-Н_{2,850} (2)

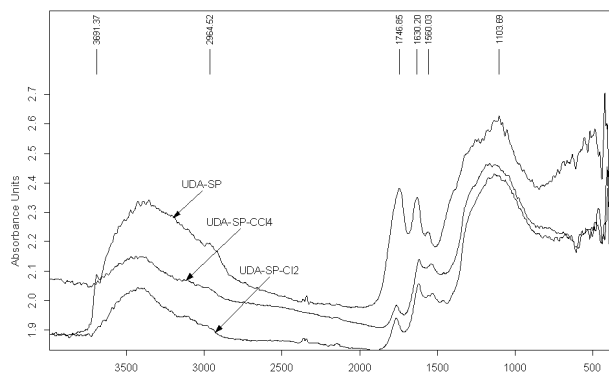


Рис. 10. ИК-спектр исходного УДА-СП, обработанного в парах CCl_4 (УДА-СП- CCl_4) и хлорированного в атмосфере Cl_2 (УДА-СП- Cl_2)

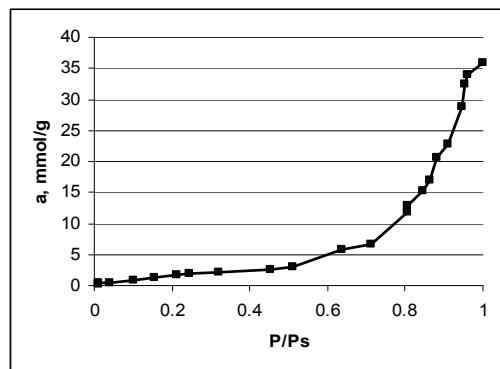


Рис. 11. Адсорбция воды порошком УДА-СП

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 CCl_4 при температуре 450°C и в атмосфере Cl_2 при температуре 600°C , подобны друг другу. На данных спектрах интенсивности пиков 1746 и 1630 см^{-1} снижены в сравнении с УДА-СП, что, по нашему мнению, свидетельствует о хлорировании поверхности. Исчезает вовсе пик при $\sim 1560\text{ см}^{-1}$, обусловленный колебаниями распределенной связи между атомами углерода ($\text{C}=\text{C}$). При этом появляются слабые пики при 1177 и 1122 см^{-1} для УДА-СП- Cl_2 и при 1120 см^{-1} для УДА-СП- CCl_4 , которые можно отнести к валентным колебаниям связи С-Сl.

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 CCl_4 и Cl_2 (УДА-СП- $\text{CCl}_4\text{-NH}_3$, УДА-СП- $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$). Спектры для обоих образцов подобны. Для УДА-СП- $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ почти полностью исчезает пик при $\sim 1740\text{ см}^{-1}$, отвечающий $\nu(\text{C}=\text{O})$, для УДА-СП- $\text{CCl}_4\text{-NH}_3$ соответствующий пик снижается. Как и для вышеописанных образцов, происходит смещение пика, обусловленного распределенной двойной связью между атомами углерода от 1562 до $\sim 1460\text{ см}^{-1}$. Пик при $\sim 1640\text{ см}^{-1}$ увеличивается. Эта линия относится не только к валентным колебаниям связи С=С, но также обуславливается

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

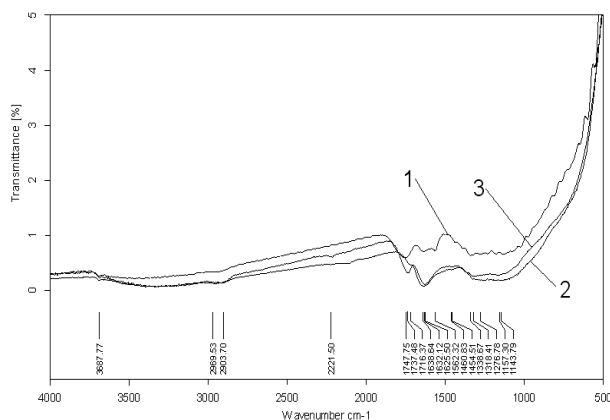


Рис. 12. ИК-спектры для УДА-СП (1), УДА-СП- $\text{CCl}_4\text{-NH}_3$ (2) и УДА-СП- $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ (3)

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_{Н₂,850} зависимость проводимости $G = f(T)$ описывается двумя экспонентами с энергиями активации $E_{ан}$ в области $293 < T < 400 \text{ К}$, и $E_{ав}$ 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 $E_{ан}$, 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 зависимости проводимости при прогреве в вакууме до 430 $^{\circ}\text{C}$. Это говорит о том, что энергии активации проводимости остаются постоянными, а величина проводимости

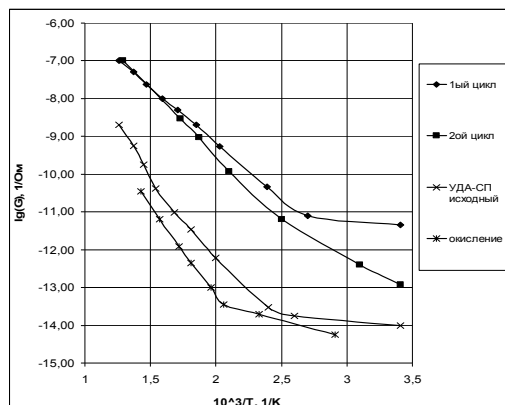


Рис. 13. Зависимость проводимости $G(T)$ для образца УДА-СП- H_2 в сравнении с УДА-СП

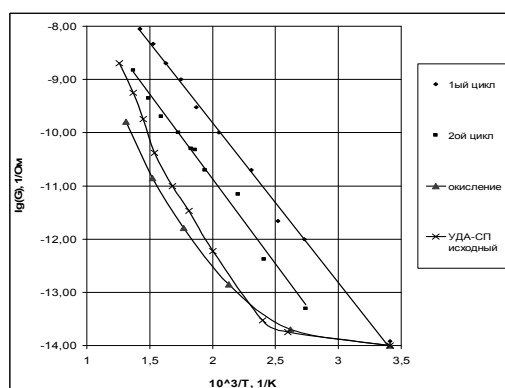


Рис. 14. Зависимость проводимости $G(T)$ для образца УДА-СП- CCl_4 в сравнении с УДА-СП

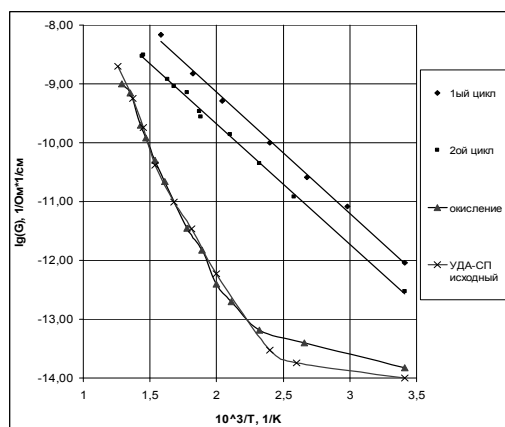


Рис. 15. Зависимость проводимости $G(T)$ для образца УДА-СП- $Cl_{2,600}$ в сравнении с УДА-СП_{исх}

Таблица 4

Энергии активации проводимости для исходного и модифицированных образцов УДА

Образец	Энергия активации E_a	
	$E_{ан}$	$E_{ав}$
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 $\sim 450^\circ C$ 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 нанодiamond с различной химической термацией 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 позволит расширить применение нанодiamondа 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. Севастьянову – 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

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Верещагин А. Л. Детонационные наноалмазы. Барнаул: БГУ, 2001. 176 с.
5. Верещагин А. Л. Свойства детонационных алмазов. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2005. 174 с.
6. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003. 272 с.
7. Денисов С. А. Разработка газофазного метода очистки продуктов детонационного синтеза наноалмаза от неалмазного углерода и неуглеродных примесей: Дипломная работа. РХТУ, 2009.
8. 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.
9. Долматов Б. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 671.
10. Рыжов Е. В., Кошечев Ю. Л., Денисов С. А., Кузнецов С. А. Наноалмазные покрытия для ремонта производственной оснастки // Журнал РИТМ (в печати).
11. 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.
12. Спицын Б. В., Денисов С. А. и др. Функционализация наночастиц детонационного алмаза // Современные проблемы физической химии наноматериалов. М.: Физматлит, 2008.
13. Чопурова А. Г. Газофазные методы модификации поверхности продуктов детонационного синтеза наноалмаза: Дипломная работа. РХТУ, 2009.
14. Юткин Л. А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, 1986. 253 с.
15. Amanda 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.
16. Burkat G. K., Dolmatov V. Yu., Osawa E., Orlova E. A. Investigation of properties of chromenano-diamond coatings based on detonation producers // 9th biennial international workshop Fullerenes and atomic clusters. July 6–10, 2009, St. Petersburg, Russia.
17. Dolmatov V. Yu., Sushev V. G., Marchukov V. A., Krauklich I. V., Veretennikova 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.
18. Kulakova I. I. Surface chemistry of nanodiamonds // Phys. Solid State. 2004. Vol. 46. P. 636–643.
19. 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.
20. Osawa E. Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond // Diamond and Related Materials. 2007. Vol. 16. Issue 12. P. 2018–2022.
21. 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.
22. 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.
23. Von H. Schafer, Etzel K. Über die Wanderung von Kupfer(I)-oxyd und von Kupfer im Temperaturgefalle // Z. Anorg. Allg. Chem. 1957. B. 291. S. 294–304.
24. Yushin G. N., Osswald S., Padalko V. I. et al. Effect of sintering on structure of nanodiamond // Diamond & Related Materials. 2005. Vol. 14. P. 1721–1729.