

УДК 666.233

Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства

И. И. Кулакова

ИННА ИВАНОВНА КУЛАКОВА — кандидат химических наук, доцент кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: катализ, химия алмаза, модифицирование поверхности.

119992 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, тел. (095)939-46-38, факс (095)932-88-46, E-mail kulakova@petrol.chem.msu.ru

Введение

Для современной неорганической химии и материаловедения весьма актуальными задачами являются не только синтез новых видов веществ и материалов, но и модифицирование свойств уже полученных материалов и веществ. Особенно перспективным для фундаментальной науки, а также с практической точки зрения представляется направленный синтез наноразмерных объектов, а именно, веществ в нанодисперсном состоянии и наноструктурированных материалов. Особый интерес к наноразмерным объектам обусловлен тем, что их свойства значительно отличаются от свойств тех же материалов, но в массивном состоянии. Действительно, нанообъекты проявляют совершенно новые эффекты и явления, и даже фазовая диаграмма может быть иной. В частности, в работе [1] показано, что алмаз является наиболее устойчивым соединением углерода при размерах частиц не более 4–5 нм.

Алмаз обладает уникальным сочетанием макроскопических свойств. Можно полагать, что и в нанодисперсном состоянии — это многообещающий объект для научных исследований, результаты которых могут привести как к ожидаемым, так и к новым областям его практического использования.

В области синтеза и изучения наноразмерного алмаза ведутся активные исследования, и наша страна имеет здесь несомненный приоритет [2].

Несмотря на большой объем (тонны в год) производства наноалмаза у нас в стране и за рубежом (Китай, Япония, Южная Корея и другие страны), его нельзя отнести к достаточно и всесторонне изученным наноматериалам. В частности, это объясняется значительной вариабельностью его химического состава и свойств, определяемых условиями синтеза и очистки, что вполне объяснимо, так как вследствие весьма малого среднего размера наноалмазных частиц (~4 нм) доля поверхностных атомов чрезвычайно высока. Суммарное содержание кислорода, водорода и азота в наноалмазе превышает 10%(масс.). Поэтому роль химического состояния поверхности частиц при очистке и последующих обработках, а также при практическом использовании наноалмаза должна быть определяющей.

Цель настоящей работы — обобщение литературных и собственных экспериментальных данных по

строению наноалмазных частиц и влиянию модифицирования поверхности на их свойства.

Общие сведения о наноалмазе

Синтез наноалмазов и их химический состав

Наноалмазы (ультрадисперсные, или кластерные алмазы) образуются при детонации взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом (индивидуальных или смесевых, обычно смеси тротила и гексогена, взятых в оптимальном соотношении) [3–5]. Синтез осуществляется при давлении от 16 до 23 ГПа и температуре свыше 3000 К, т.е. в условиях термодинамической стабильности алмаза. Такие условия при распространении детонационной взрывной волны сохраняются лишь в течение ~0,3 мкс, и за это время успевают образоваться кристаллы алмаза с довольно узким распределением частиц по размерам. Однако, если не происходит быстрого охлаждения продуктов синтеза, то возможна графитизация образовавшихся алмазных частиц. Поэтому при взрывном синтезе наноалмаза продукты детонации интенсивно охлаждаются газообразными (CO₂, N₂, Ar), жидкими (вода) или твердыми (лед) хладагентами. При этом в наиболее удачных синтезах лишь от 6 до 8% углерода из состава исходных взрывчатых веществ переходит в конденсированные продукты детонации (так называемую алмазную шихту), которые могут содержать 60–70% алмазной фазы наряду с неалмазным углеродом и примесями металлов. Поэтому весьма важной является стадия выделения, или стадия очистки наноалмаза.

Очищенные по той или иной технологии наноалмазы содержат значительные количества таких гетероэлементов, как кислород, водород, азот (табл. 1). Обычно считают, что они входят в состав летучих трудноудаляемых примесей [2]. Действительно, часть атомов этих элементов заключена в молекулах CO, CO₂, N₂, H₂O и других, сорбированных на доступной поверхности наноалмаза или оставшихся в «захлопнутых» порах. Поэтому удалить их бывает чрезвычайно трудно. Но другая часть атомов этих гетероэлементов обязательно входит в состав функциональных поверхностных групп. Большое содержание указанных элементов обусловлено высокой долей поверхностных атомов углерода в алмазной частице.

Образцы детонационного наноалмаза представляют собой серый порошок с разной интенсивностью окраски и обязательно содержат, кроме алмаза, неалмаз-

Таблица 1

Химический состав наноалмазов [3]

Элемент и его содержание, %(масс.)	Химическая форма элемента	Характеристика примеси
С _{общ.} , 80–88	Алмазный С (90-97%), неалмазный С (3-10%)	Трудноудаляемый неалмазный углерод
О, 10 Н, 0,5–1,0 N, 2–3	Адсорбированные газы, вода, кислоты	Трудноудаляемые летучие вещества
Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb и др., 0,5–8,0	Оксиды, соли, карбиды	Трудноудаляемые твердые вещества

ный углерод, кислород, азот, водород и другие элементы.

Строение частицы наноалмаза

Первичные кластеры наноалмаза имеют узкое (от 2 до 10 нм) распределение по размерам и сложное строение [6–16]. Это обстоятельство особенно привлекательно с точки зрения применимости кластеров наноалмаза как модельного материала при исследовании наноразмерных эффектов. Форма кластера определяется условиями синтеза [9]. В случае мокрого синтеза, т.е. при охлаждении продуктов детонации парами воды, форма приближается к сферической, тогда как при сухом синтезе получают близкие к идеальному по структуре ограненные нанокристаллы алмаза.

Начиная с середины 1990-х годов, публикуются работы, касающиеся исследования микроструктуры алмазных наночастиц. Просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурные и спектроскопические исследования позволили надежно идентифицировать кристаллическую решетку алмаза. В настоящее время наиболее признана следующая модель первичного кластера наноалмаза.

В центре частицы имеется ядро, атомы углерода (в состоянии sp^3 -гибридизации) которого находятся в узлах кристаллической решетки алмаза. Межплоскостные расстояния в алмазном ядре $l_V = 2,06 \text{ \AA}$.

На рис. 1 представлены данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [13].

На периферии микроблоков алмазного углерода обнаруживается разупорядочение структуры, т.е. алмазное ядро окружает деформированная углеродная оболочка. Согласно [14–16], толщина деформированной углеродной оболочки невелика (1–4 углеродных слоя) и зависит от скорости охлаждения продуктов детонации, определяемой природой среды конденсации (табл. 2). Эти условия определяют также электронную структуру, химический состав оболочки и, прежде всего, соотношение в ней атомов углерода в состояниях sp^3 - и sp^2 -гибридизации. В углеродной оболочке обнаружены переходные рентгеноаморфные структуры углерода с фрагментами деформированной алмазной структуры, луковичного углерода, графита, аморфного углерода и др. [7–10].

Оборванные связи атомов углерода на поверхности такой частицы либо локализуются различными атомами или группами [11, 12], либо замыкаются друг на друга, т.е. происходит реконструкция поверхности [9]. Следовательно, каждая наночастица алмаза имеет



Рис. 1. Атомная структура частицы наноалмаза по данным [13]

Таблица 2

Состав и структура деформированной углеродной оболочки наноалмазов в зависимости от условий охлаждения продуктов детонационного синтеза [15, 16]

Обозначения: l_S — межплоскостное расстояние в углеродной оболочке, l_V — межплоскостное расстояние в алмазном ядре (2,06 Å)

Среда конденсации	Химический состав оболочки	$l_S, \text{ \AA}$, ($\Delta l_V, \%$)	Число углеродных слоев
H ₂ O (пары)	Аморфная С-оболочка Адамантаноподобные кластеры (50%) Структурная вода	1,88 (9)	4
CO ₂	Аморфная оболочка с графитовым порядком Оборванные связи	1,88 (9)	> 4
CO ₂	Небольшие графитовые кластеры (50%) Связи С–Н	1,96 (5)	2
Лед	Нет графитоподобной составляющей Оборванные связи Связи С–Н (~5%)	1,94 (6)	1

функциональный покров, который определяет ее химическое состояние. Такую частицу следует рассматривать как надмолекулу [17].

Проведенные в работе [18] расчеты показывают, что идеализированная алмазная частица размером около 4,2 нм состоит примерно из 6840 атомов углерода. Из них на поверхности сферы указанного диаметра при средней посадочной площадке одного атома углерода в 6 \AA^2 находятся $\sim 10^3$ атомов. Таким образом, доля поверхностных атомов в идеализированной сферической алмазной наночастице диаметром 4,2 нм составляет $\sim 15\%$, а каждый поверхностный атом углерода имеет оборванную связь и должен быть связан с функциональной группой.

*Природа функционального покрова
наноалмазных частиц*

На поверхности наноалмаза, выделенного из алмазной шихты, обнаруживаются различные функциональные группы. Это углеводородные группы — метиновые, метиленовые, метильные, кислородсодержащие — гидроксильные, карбонильные и альдегидные, карбоксильные, эфирные и ангидридные, серо- и азотсодержащие группы — сульфогруппы, нитрогруппы, аминные, амидные и многие другие.

В зависимости от природы функциональных групп, согласно [19], выделяют надмолекулы наноалмаза, принадлежащие к разным классам (табл. 3). По размеру кристаллитов и доле поверхностных атомов углерода в общем содержании атомов углерода в алмазной частице наноалмазы представляют собой коллоидное состояние алмазного вещества, промежуточное между молекулярными структурами и кристаллами. Именно поэтому химия наноалмазов определяется как свойствами самого алмазного вещества, так и свойствами его функционального покрова. Причем свойства наноалмаза должны определяться состоянием поверхности в

большей степени, чем свойства крупных кристаллов алмаза, у которых доля поверхностных атомов чрезвычайно мала.

Функциональные группы на поверхности наноалмаза, также как и на поверхности других твердых тел, можно окислить, восстановить, разрушить при нагревании, обменять целиком или их отдельные фрагменты на другие, удалить вместе с атомами углерода (нарушив при этом поверхностную структуру и соотношение атомов углерода в состояниях sp^3 - и sp^2 -гибридизации). Методом химической сборки можно привить к ним различные органические или неорганические молекулы. Но функциональные группы всегда есть на поверхности наноалмаза, также как и на макрокристаллах алмаза и зернах порошков алмаза других типов [20]. В этом случае такие элементы, как O, H и N, являются не примесями, а неотъемлемой частью надмолекулы, которая и определяет химическое состояние наноалмаза, подобно тому, как кислород, азот и другие элементы входят в состав функциональных производных углеводородов, определяя тем самым их свойства.

Поверхностный покров наноалмаза чаще всего полифункционален. Большая поверхностная энергия и наличие полифункционального покрова на поверхности обуславливают повышенную склонность наноалмаза к агрегации, причем агрегация имеет место и в сухих порошках, и в суспензиях. Вследствие этого химическая очистка наноалмаза приводит к образованию частиц размером до нескольких микрометров. Помимо термических и концентрационных условий на процесс образования агрегатов влияют физико-химические свойства поверхности частиц, поскольку от природы функционального покрова существенно зависят коллоидные свойства наноалмаза. При этом образуются более прочные первичные агрегаты и менее прочные вторичные [4, 6, 21, 22]. Предполагают,

Таблица 3

Генеалогические ряды алмазных макромолекул с учетом изменений их состава и размеров [19]

Размер	Углеводороды C_nH_x	Спирты $C_nO_xH_x$	Кетоны C_nO_x	$C_{\text{общ}}/C_{\text{пов}}$
Молекулы				
3,5 Å	Адамантан	Тетраоксиадамантан	Гексаоксоадамантан	1
Конденсированные полиадамантаны*				
До 1 нм	С углеводородными группами	С гидроксильными группами	С карбонильными группами	1,3—13
Коллоидные частицы (наноалмазы)				
1— 10^2 нм	С покровом из углеводородных групп	С покровом из гидроксильных групп	С покровом из карбонильных групп	$13—1 \cdot 10^3$
Микрокристаллы				
0,1— $1 \cdot 10^2$ мкм	С покровом из углеводородных групп	С покровом из гидроксильных групп	С покровом из карбонильных групп	$1 \cdot 10^3—1 \cdot 10^6$
Макрокристаллы				
>0,1 мм	С покровом из углеводородных групп	С покровом из гидроксильных групп	С покровом из карбонильных групп	$>1 \cdot 10^6$

* Молекулярные структуры, подобные полиадамантанам, обнаружены американскими учеными в техасской нефти. Они получили название молекулярные алмазы или высшие диамондоиды (<http://www.chevrontexaco.com/moleculardiament>)

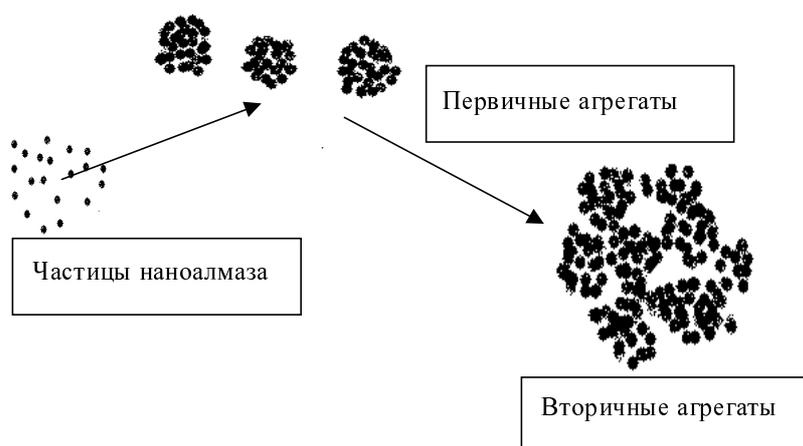


Рис. 2. Схема агрегации частиц наноалмаза

что образующиеся агрегаты имеют фрактальную структуру. Схема образования макроструктуры наноалмаза представлена на рис. 2.

Таким образом, из сказанного выше следует, что наноалмаз не является чисто углеродным материалом, к тому же сам углерод находится в нем одновременно в нескольких модификациях, и только одна из них соответствует структуре алмаза. Именно поэтому наноалмаз представляет собой особый тип алмазного материала, свойства которого в наибольшей степени определяются химическим состоянием его поверхности.

Изучение влияния модифицирования наноалмаза на его свойства и структуру

В настоящей работе изучалось влияние условий газофазной обработки наноалмаза (природы газа, времени и температуры обработки) на изменение устойчивости его к действию воздуха, а также ряда характеристик, таких как элементный состав, удельная поверхность, функциональный покров поверхности наноалмазных частиц.

Объект исследования

Для исследования были взяты образцы наноалмаза, синтезированные детонационным методом из тринитротолуола без добавок каких-либо других источников углерода (образцы получены в НИЦ «Синтез взрывом» при НПО «Алтай», г. Бийск). Наноалмазы выделяли из конденсированных продуктов взрыва и очищали по обычной методике [23] путем последовательной обработки органическими растворителями при 673 К и 250 атм и жидкофазного окисления неалмазного углерода смесью концентрированных азотной и серной кислот.

Синтезированные наноалмазы представляли собой порошок темно-серого цвета, микрокристаллиты (3–8 нм) объединены в агрегаты разного размера (вплоть до 200 мкм) и разной прочности.

Функциональный покров алмазных частиц был сформирован обработкой сильными окислителями (HNO_3 , H_2SO_4), использованными при очистке алмазной шихты. На поверхности частиц обнаружены гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, ме-

тильные, нитро-, сульфо-, циано- и прочие группы. Количественный состав функционального покрова поверхности наночастиц определяли методами кислотно-основного титрования и ИК спектроскопии.

Модифицирование поверхности наноалмаза

Ранее [24] нами было установлено, что модифицирование поверхности наноалмаза даже газовыми агентами затруднено из-за сильной агрегации частиц и недоступности части их поверхности для молекул модификатора. В связи с этим продолжительность обработки наноалмазов для модифицирования поверхности была увеличена вплоть до 7 ч.

Модифицирование газами осуществляли в установке проточного типа. Расход газа составлял 2 л/ч. Время и температуру глубокого модифицирования выбирали в зависимости от свойств модификатора: процесс модифицирования воздухом проводили при 673 К в течение 1–5 ч, а модифицирование водородом — при более высокой температуре, 1123 К, в течение 3–7 ч, поскольку, как установлено, взаимодействие поверхности наноалмазов с водородом протекает значительно труднее, чем с кислородом воздуха.

При модифицировании образцов наблюдалось изменение их цвета. При обработке воздухом они становились более светлыми, причем с увеличением времени обработки эффект усиливался. Это могло быть вызвано выгоранием неалмазного углерода, содержание которого в изучаемых образцах составляло ~1% (масс.). В случае обработки водородом, наоборот, было отмечено некоторое потемнение всех образцов, что могло быть вызвано частичной графитизацией образца при каталитическом действии примесей металлов в наноалмазе.

Элементный состав модифицированных наноалмазов

При термообработке функциональный покров алмазных частиц изменяется в результате разложения, обмена, окисления или восстановления поверхностных групп и других реакций, что естественно сказывается на элементном составе наноалмаза. Данные элементного анализа (C—H—N—O—S-анализатор фирмы «Carlo Erba» Италия, модель EA-1105) исходного и модифицированного воздухом и водородом наноалмаза представлены в табл. 4.

Из данных таблицы следует, что модифицирование приводит к увеличению в наноалмазе относительного содержания углерода и соответственно к уменьшению доли гетероатомов, что указывает на химические изменения, касающиеся прежде всего функциональных групп.

Высокое содержание кислорода в исходных и модифицированных воздухом образцах наноалмаза согласуется с большим значением отношения $C_{\text{пов}}/C_{\text{общ}}$ и концентрацией функциональных групп на поверхности частиц. При обработке воздухом окисляются

Таблица 4

Элементный состав модифицированного газами наноалмаза

Условия модифицирования	Содержание, % (масс.)			
	углерод	азот	водород	кислород + несгораемый остаток*
Исходный образец	77,87	2,59	0,82	18,72
Воздух, 673 К, 5 ч	82,07	2,76	0,0	15,17
Водород, 1123 К, 7 ч	89,26	2,74	1,01	6,99

* Рассчитано по разности. Так как содержание несгораемого остатка в навесках было постоянным (~1% масс.), то значения, приведенные в этой колонке, характеризуют изменение именно содержания кислорода

исходные углеводородные, альдегидные и другие водородсодержащие группы (по-видимому, преимущественно до ангидридоподобных и карбонатных групп), поэтому водорода нет в составе модифицированного воздухом наноалмаза. Некоторое снижение содержания кислорода, очевидно, обусловлено разложением карбоксильных групп при температурах до 673 К.

В случае обработки водородом фиксируемое понижение содержания кислорода и повышение содержания водорода связано с восстановлением поверхностных карбонильных групп до углеводородных и гидроксильных, которые устойчивы при повышенных температурах.

Содержание азота в наноалмазе в результате модифицирования изменяется незначительно, но тем не менее оно выше, чем в исходном образце, и практически не зависит от природы газа-модификатора. В целом это подтверждает высказанное нами ранее [23] предположение о том, что азот в наноалмазе входит не только в состав азотсодержащих функциональных групп, но и содержится в самом алмазном ядре в виде азотных примесных центров (А, В1, В2, С), как и в алмазах других типов.

Содержание протонодонорных групп

Об изменении функционального покрова наноалмазных частиц в результате модифицирования свидетельствуют данные по содержанию протонодонорных функциональных групп (табл. 5). Из приведенных в таблице данных следует, что количество кислотных групп возрастает с увеличением времени обработки воздухом и уменьшается в случае обработки водородом,

что соответствует общей закономерности, отмечаемой во многих работах. Действительно, при взаимодействии с кислородом поверхностные карбонильные группы окисляются и переходят в карбоксильные, ангидридные, т.е. в группы, проявляющие кислотные свойства. При обработке же водородом в условиях высокой температуры многие кислородсодержащие группы либо разрушаются, либо восстанавливаются. Но даже после четырехчасовой высокотемпературной обработки водородом на поверхности наноалмаза остается значительное количество кислотных групп. В [25] показано, что в зависимости от условий обработки концентрация протоногенных групп меняется от 0,34 до 2,52 мкг-экв/м², а активного водорода — от 0,49 до 7,52 мкг-экв/м².

Отмечаемое во многих работах влияние способа охлаждения алмазной шихты на состав и количество функциональных групп на поверхности наноалмаза [4], очевидно, обусловлено тем, что формируются оболочки алмазных частиц с разным соотношением углерода в *sp*³- и *sp*²-состояниях (см. табл. 2) и, следовательно, с различными возможностями для образования функционального покрова.

Функциональный покров частиц модифицированного наноалмаза

Как было сказано выше, модифицирование поверхности наноалмаза газами в течение 1 ч не приводит к значительному изменению природы функционального покрова. На рис. 3 представлены фрагменты ИК спектров поглощения наноалмаза до и после модифицирования (регистрацию спектров проводили на ИК спектрометре UR-20, таблетки с КВг готовили из более мелких фракций наноалмазного порошка, выделенных фракционированием в воде). Полная интерпретация спектров дана в [24].

Во всех спектрах как до, так и после модифицирования наблюдаются полосы поглощения карбонильных групп (1730—1790 см⁻¹) и гидроксильных групп (1640, 3400 см⁻¹). Широкая полоса с максимумом при 1100—1140 см⁻¹, по-видимому, обусловлена суммарным поглощением ряда примесных азотных центров типа А, В1, В2, С и колебаниями группы ≡C—O—C≡. В [24] была предпринята попытка разложения на индивидуальные полосы широкой полосы поглощения при 1000—1400 см⁻¹ и показано, что относительное содержание центров того или иного типа зависит от условий обработки. Поскольку в этой же области поглощают группы NO₂ при C_{втор} и

Таблица 5

Содержание протонодонорных групп (ПДГ) на поверхности наноалмаза, подвергнутого обработке в разных условиях

Образец	Содержание ПДГ, 10 ⁻³ моль/г	
	потенциометрическое титрование	визуальное титрование*
Исходный	0,548	0,346
Воздух, 673 К, 2 ч	1,006	0,921
Воздух, 673 К, 5 ч	1,467	1,231
Водород, 1073 К, 2 ч	0,735	0,570
Водород, 1073 К, 4 ч	0,689	0,440

* Визуальное титрование дает заниженные результаты из-за сложности определения точки эквивалентности при наличии коллоидных частиц в аликвоте

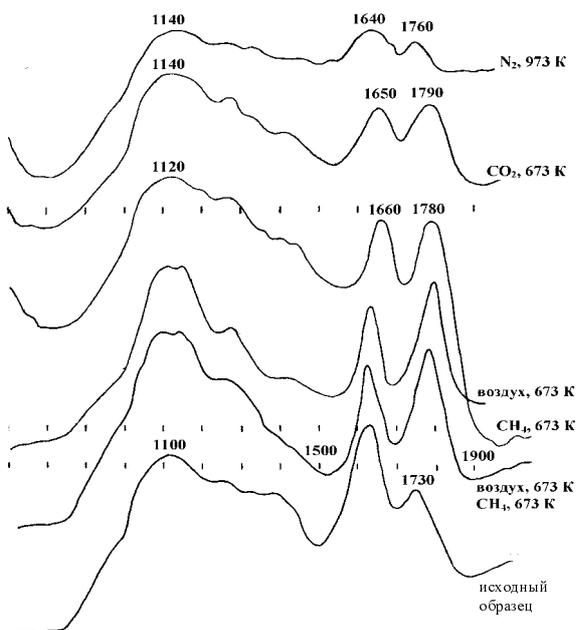


Рис. 3. Фрагменты ИК спектров поглощения нанодIAMONDOB, обработанных в разных условиях в течение 1 ч

Стрет, SO₂OH, OH в COOH и при Стрет, что несколько снижает определенность интерпретации.

Сопоставление спектров показывает небольшие отличия в структуре спектров после обработки в зависимости от условий модифицирования нанодIAMONDOB, но заметно изменяются положение и интенсивность полос поглощения карбонильных групп. Обработка в среде азота при 973 K приводит к разложению карбонильных и карбоксильных групп, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности соответствующих полос. После обработки при температуре 673 K независимо от природы модифицирующего газа максимум полосы 1730 см⁻¹ смещается в область 1780—1790 см⁻¹.

Предположение о более значительном изменении химического состояния поверхности нанодIAMONDOB при увеличении продолжительности модифицирования подтверждают ИК спектры, регистрируемые в режиме поглощения (также с использованием таблеток с КВг) и в режиме диффузного отражения (рис. 4).

В спектрах исходных нанодIAMONDOB (спектр 1) имеются широкая полоса поглощения при 3400 см⁻¹ (адсорбированная и связанная вода, гидроксилсодержащие группы), полоса 1617 см⁻¹, также свидетельствующая о наличии гидроксилсодержащих групп как самих по себе, так и в составе других функциональных групп и в воде, адсорбированной или связанной с нанодIAMONDOB, и полоса 1737 см⁻¹, обусловленная поглощением карбонилсодержащих групп (>C=O). После модифицирования наблюдается значительное изменение спектров. В случае модифицирования воздухом (спектр 3) полоса 1737 см⁻¹ сдвигается в сторону больших волновых чисел (до 1790 см⁻¹), что свидетельствует об образовании мос-

тиковых связей C—O—C, например групп



После модифицирования водородом в спектре (спектр 2) полностью исчезает полоса поглощения карбонильных групп (1737—1791 см⁻¹), но зато появляются полоса поглощения изолированных OH-групп (~3680 см⁻¹) и, что особенно интересно, полосы поглощения 2937 и 2866 см⁻¹, указывающие на наличие связей C—H при атоме углерода в состоянии sp³-гибридизации.

Таким образом, инфракрасная спектроскопия дает четкие доказательства изменения химического состояния поверхности нанодIAMONDOB при газофазном его модифицировании.

Удельная поверхность модифицированного нанодIAMONDOB

Как было отмечено выше, нанодIAMONDOB частицы весьма склонны к образованию агрегатов, различающихся по размерам и по прочности [4, 6, 21, 22]. Для практического применения нанодIAMONDOB наличие агрегатов часто не только нежелательно, но даже вредно.

Мы предположили, что нанодIAMONDOB частицы, имеющие на поверхности после жидкофазной ки-

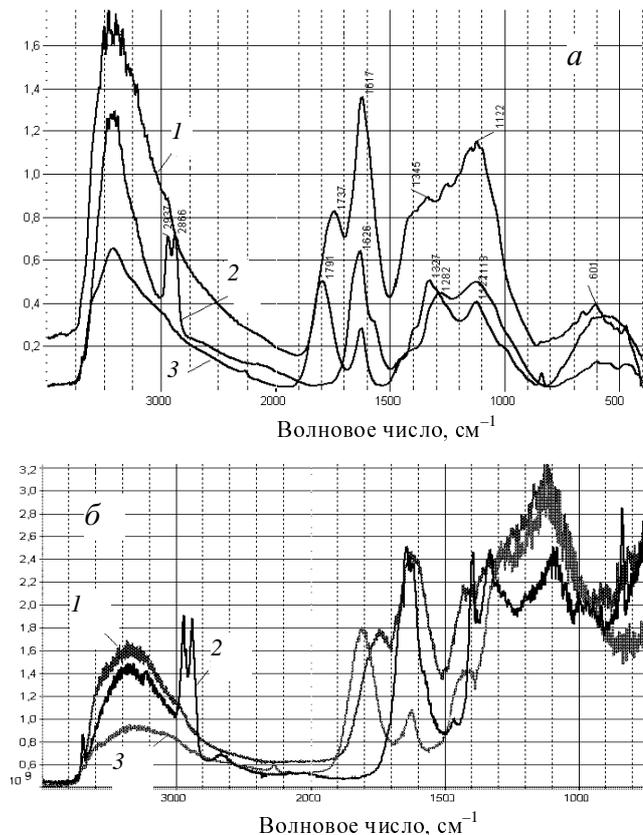


Рис. 4. ИК спектры поглощения (а) и диффузного отражения нанодIAMONDOB (б):

1 — исходные образцы; 2 — обработка водородом при 1123 K, 7 ч; 3 — обработка воздухом при 673 K, 3 ч

слотной очистки и отмывки водой набор самых разнообразных функциональных групп, должны быть более склонны к образованию агрегатов, чем наноалмазы с поверхностью, унифицированной в результате модифицирования. Результаты определения удельной поверхности образцов наноалмаза до и после их обработки в разных условиях (метод БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота) представлены в табл. 6.

Таблица 6

Удельная поверхность модифицированных наноалмазов

Образец	Время модифицирования, ч	$S_{уд}$, m^2/g
Исходный		283
После обработки водородом	3	414
	5	427
	7	393
После обработки воздухом	1	415
	3	371

Из этих данных следует, что газофазное модифицирование приводит к значительному изменению удельной поверхности наноалмазов, хотя теоретически возможная величина (удельная поверхность алмаза с размерами частиц 5 нм равна $\sim 450 m^2/g$) при этом все же не достигается. Из этого факта с большой долей вероятности можно предположить, что газофазное модифицирование наноалмаза снижает степень агрегированности частиц.

Прессуемость и спекание наноалмазных частиц

Ранее нами было установлено [26—29], что условия предварительной обработки алмазных порошков оказывают большое влияние на свойства алмазной керамики и алмазных компактов, так как химическое модифицирование в сочетании с прочими факторами уменьшает степень графитизации алмаза при спекании и, следовательно, приводит к увеличению прочности и твердости получаемых поликристаллов.

Изменение природы функционального покрова на поверхности алмазных частиц при их обработке в окислительной или восстановительной средах сказывается и на способности наноалмазов к холодному прессованию. Обработка диоксидом углерода позволяет значительно повысить предельное давление холодного прессования и плотность прессовок по сравнению с немодифицированными алмазами (табл. 7). Обработка водородом снижает и предельное давление прессования, и плотность прессовок. Однако из образцов наноалмаза, модифицированного водородом, при спекании получают плотные (стеклообразные) таблетки, тогда как при тех же условиях прессования таблетки из немодифицированного наноалмаза спекаются только по периферии прессовки.

Таблица 7

Параметры холодного прессования модифицированных наноалмазов

Образец	Предельное давление, kg/cm^2	Плотность прессовки, g/cm^3	
Исходный	800—900	1,2	
После обработки водородом	300—400	1—1,15	
	диоксидом углерода	1200	1,23—1,3
	азотной кислотой (конц.)	1200	1,3—1,4

Устойчивость модифицированного наноалмаза в окислительной среде

Исследовано поведение наноалмаза в окислительных газовых средах в условиях как изотермического нагрева, так и программированного нагревания. Если образец не подвергался какой-либо предварительной обработке, то на температурных зависимостях потери массы наноалмаза вследствие окисления в изотермических условиях наблюдаются две области (рис. 5), в которых процессы идут с разной энергией активации [11, 30, 31]. Потеря массы в низкотемпературной области, по-видимому, связана с процессами, происходящими с функциональной оболочкой наноалмаза, тогда как в высокотемпературной области имеет место окисление самого алмазного вещества. По окислительной способности исследованные окислители располагаются в ряд: воздух $\gg CO_2 > H_2O$. Добавки ионов калия сильно ускоряют окисление наноалмаза водяным паром и незначительно окисление диоксидом углерода, т.е. наблюдается такая же закономерность, что и установленная ранее для алмазов других типов (природных и синтетических) [32, 33].

Энергии активации процесса окисления наноалмаза в двух температурных областях для одного и того же окислителя различаются в 3—6 раз. Вероятно, это связано с тем, что окисление в низкотемпературной области происходит с активным участием всех функциональных групп, а в высокотемпературной области — с участием только гидроксильных групп, образуемых при разложении карбоксильных групп. Энергия активации окисления наноалмаза в присутствии катализатора несколько ниже, чем для некаталитического процесса. В целом значения энергии активации окисления наноалмаза, полученные для высокотемпературной области, несколько ниже, чем для «взрывных» алмазов, синтезированных из графита и сажи [34], и более чем в два раза ниже, чем для кимберлитовых алмазов [35].

Влияние условий модифицирования наноалмазов на их устойчивость к действию воздуха при 723 К демонстрируют результаты измерения потери массы Δm образцов наноалмаза при окислении воздухом в течение 15 мин (навеска 0,450—0,725 кар) (табл. 8).

Из приведенных данных следует, что предварительная обработка наноалмаза воздухом значительно снижает его устойчивость, тогда как после обработки водородом его устойчивость сильно повышается.

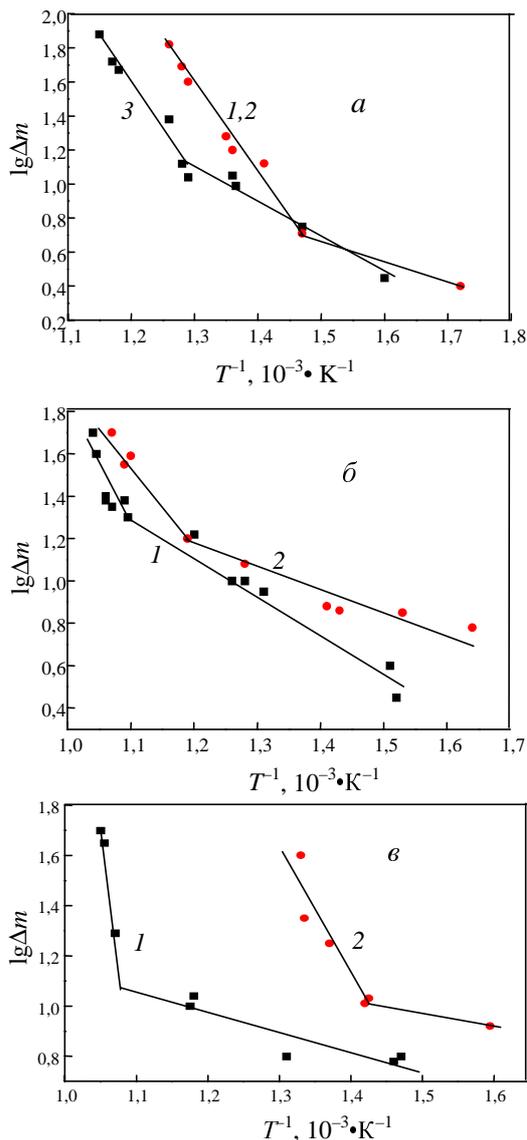


Рис. 5. Температурные зависимости окисления наноалмаза:
a — окисление кислородом в смеси с азотом: 1 — 20% O₂, 2 — 10% O₂, 3 — 4% O₂; *б* — окисление диоксидом углерода: 1 — без катализатора, 2 — с K₂CO₃; *в* — окисление водяным паром: 1 — без катализатора, 2 — с K₂CO₃

Таблица 8

Потеря массы модифицированных наноалмазов при окислении воздухом

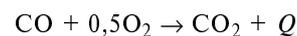
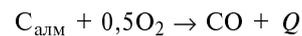
Образец	Время модифицирования, ч	Δm, %(масс.)
Исходный образец		6,91
После обработки водородом	3	1,04
	5	0,48
	7	0,22
После обработки воздухом	1	6,42
	5	15,01

Увеличение продолжительности обработки усиливает эти эффекты. Следует отметить, что нами ранее было обнаружено [29, 31, 36, 37] подобное влияние газообразного модифицирования на окисляемость природных и синтетических алмазов.

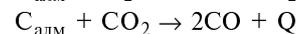
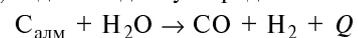
Наличие на поверхности наноалмаза различных функциональных групп должно обуславливать и разное поведение его при различных температурах. По результатам исследования комплексным ТГ-ДТГ-ДТА-методом проведено сопоставление поведения образцов наноалмаза, предварительно обработанных в течение 1 ч в различных условиях, в режиме программированного нагрева [30]. Хотя такая обработка и не приводит к радикальному изменению функционального покрова поверхности, но тем не менее некоторые изменения все же происходят, о чем свидетельствуют данные ИК спектроскопии (см. рис. 3). На полученных термограммах обнаруживаются эффекты изменения массы, а также эндо- и экзотермические эффекты (табл. 9). Форма пиков и температура их максимумов зависят заметно от предварительного модифицирования образцов.

Сочетание наблюдаемых изменений массы с термическими эффектами позволяет судить о сути физико-химических превращений функциональных групп на поверхности наноалмазных частиц, а учет различий, предопределяемых предварительным модифицированием разными газами, позволяет уточнить природу происходящих превращений.

Так, регистрируемое на термограмме увеличение массы при 303–353 К, вероятно, обусловлено адсорбцией кислорода и находящихся в воздухе примесей, величина которой зависит от природы использованного газа-модификатора. Дальнейшие изменения массы наноалмаза связаны уже с изменениями самих поверхностных функциональных групп. Если модифицирующая обработка уменьшает количество кислородсодержащих групп на поверхности, то при температурах 373–573 К происходит частичное окисление поверхности с образованием новых кислородсодержащих групп, и это приводит к увеличению массы образцов (пример с азотом и метаном). Широкий эндотермический максимум при температурах 373–663 К, очевидно, связан с десорбцией сорбированных газов и распадом кислородсодержащих функциональных групп. Появление двух экзотермических максимумов может быть вызвано следующими причинами. Первый эффект обусловлен окислением кислородом как карбонильных групп на поверхности, так и самого углеродного ядра наноалмаза, а также образующегося при этом монооксида углерода:



Второй эффект связан, возможно, с окислением алмазного ядра наноалмаза парами воды, находящимися в воздухе, и диоксидом углерода:



Более длительные модифицирование еще сильнее изменяет состав функционального покрова наноалмаза, и поэтому даже в азоте с примесями 2 % кислорода фиксируются различия в поведении модифици-

Таблица 9

Термические эффекты при программированном нагревании в воздухе модифицированных наноалмазов [30]

Условия модифицирования (время обработки 1 ч)	Изменение массы		Термические эффекты					
	300—380 К	573—735 К	Температура начала окисления, К	температура эндотермического эффекта, К		температура экзотермических эффектов, К		соотношение интенсивностей экзотермических эффектов (M_1)
				$T_{нач}$	$T_{макс}$	T_1	T_2	
N ₂ , 973 К	Небольшое увеличение	Заметное увеличение	723	373	613	843	1073	$M_1 < M_2$
CO ₂ , 673 К	Незначительное увеличение	Нет изменений	703	373	493	893 (слабо выражен)	1073	$M_1 < M_2$
CH ₄ , 673 К	Заметное увеличение	Небольшое увеличение	703	373	573	843	1073	$M_1 \ll M_2$
CH ₄ + CO ₂ , 673 К	Нет изменений	Нет изменений	773	323	623	903	1093	$M_1 \approx M_2$
Водяной пар, 673 К	Заметное увеличение	Нет изменений	673	323	443	913 (сильно выражен)	1073	$M_1 \gg M_2$
Воздух, 673 К	Нет изменений	Нет изменений	735	345	663	835	1073	$M_1 \approx M_2$

рованного в разных условиях наноалмаза при нагревании. При температурах до 723—773 К наблюдаемое уменьшение массы наноалмаза невелико, тогда как при более высоких температурах наблюдается очень сильное различие в зависимостях от природы модифицирующего газа. Это согласуется с данными о двух температурных областях, в которых окисление наноалмаза происходит с разными скоростями и сильно различающимися энергиями активации. Наибольшие изменения массы наблюдаются для образца, обработанного воздухом. В среднем потеря массы обработанного наноалмаза более чем в три раза выше, чем при обработке водородом.

Полученные данные (см. табл. 9) позволяют судить и о влиянии предварительного модифицирования наноалмаза на начальную стадию их окисления. У образца, обработанного водяным паром, окисление начинается при 673 К, тогда как после действия смеси CH₄ с CO₂ — при 773 К, т.е. гидроксидированная поверхность наноалмаза окисляется легче, чем та, на которой имеются гидридные группы.

Заключение

Представленные в настоящей работе данные подтверждают наличие покрова из различных функциональных групп на поверхности наноалмазных частиц и

возможность его изменения в результате химического модифицирования.

Так, наноалмаз с поверхностными гидридными группами наиболее устойчив к окислению. Длительная газофазная обработка приводит к унифицированию химического состояния поверхности алмазных частиц, сопровождаемому значительным увеличением удельной поверхности.

Химическое состояние поверхности имеет решающее значение в формировании многих физико-химических и химических свойства наноалмаза, например таких, как устойчивость к действию окислительных газовых сред, способность к прессованию, а направленное изменение природы функционального покрова алмазных частиц позволяет изменять свойства наноалмаза в требуемом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Badziag P., Verwoerd W.S., Ellis W.P. *e. a.* Nature, 1990, v. 343, № 6255, p. 244.
2. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003, 271 с.
3. Долматов В.Ю. Успехи химии, 2001, т. 70, № 7, с. 687. Верецагин А.Л. Детонационные наноалмазы. Барнаул, 2001, 176 с.

4. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Санкт-Петербург: изд-во СПбГПУ, 2003, 343 с.
5. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. Сверхтвердые материалы, 2002, № 3, с. 3—18.
6. Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Vul' A.Ya. e. a. Phys. Solid State, 1999, v. 41, p. 668—672.
7. Байдакова М.В., Сиклицкий В.И., Вуль А.Я. и др. Тезисы межд. симпозиума «Детонационные наноалмазы: получение, свойства и применения». Санкт-Петербург: 7—9 июля, 2003, с. 26.
8. Байдакова М.В., Сиклицкий В.И., Дидейкин А.Т. и др. Там же, с. 76.
9. A.Ya. Vul'. Proc. of NATO Advanced Research Workshop «Innovative superhard materials and sustainable coating». Kyiv (Ukraine): mai 12—15, 2004, p. 29.
10. Kulakova I.I. Phys. Solid State, 2004, v. 46, № 4, p. 636—643.
11. Долматов В.Ю., Суцев В.Г., Веретенникова М.В. Сверхтвердые материалы, 2004, № 1, с. 23—29.
12. Ouyang Q., Okada K. J. Vac. Sci. Technol., 1994, v. A12, № 4, p.2577—2580.
13. Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.В. и др. Известия АН, Сер. хим., 1994, т. 58, № 3, с. 191.
14. Obraztsov A.N., Guseva M.B., Babaev V.G. e. a. Diamond and related Materials, 1995, v. 4, p. 823—829. Валлиулова З.Х. Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1995, 15 с.
15. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. Санкт-Петербург: изд-во ЛГУ, 1996, 256 с.
16. Спицын Б.В. Мат. Межд. школы «Инженерно-химическая наука для передовых технологий» - «Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов». Т. 2. М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2002, с. 101—123.
17. Руденко А.П., Кулакова И.И., Скворцова В.Л. Успехи химии, 1993, т. 62, № 2, с. 99—117. (Rudenko A.P., Kulakova I.I., Skvortsova V.L. Russian Chemical Reviews, 1993, v. 62, № 2, p. 87—104).
18. Тапраева Ф.М., Пушкин А.Н., Кулакова И.И. и др. Ж. физ. химии, 1990, т. 64, № 9, с. 2445—2451.
19. Сакович Г.В., Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З. и др. Докл. АН СССР, 1990, т. 310, № 2, с. 402—404.
20. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Яговкина М.А. и др. Тезисы межд. симпозиума «Детонационные наноалмазы: получение, свойства и применения». Санкт-Петербург: 7—9 июля, 2003, с. 74.
21. Сакович Г.В., Брыляков П.М., Губаревич В.Д. и др. Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1990, т. 35, № 5, с. 600—602.
22. Кулакова И.И., Тарасевич Б.Н., Руденко А.П. и др. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 1993, т. 34, № 5, с. 506—510.
23. Губаревич Т.М., Турицына О.Ф., Полева Л.И. и др. Ж. прикладной химии, 1992, т. 65, № 0, с.1269.
24. Скворцова В.Л., Сердюкова Л.Н., Кулакова И.И. и др. Проблемы применения алмаза в электронике (тезисы докладов конференции) М.: 1992, с. 60. (Diamond in Electronics the physic and application, p. 102—103).
25. Скворцова В.Л., Сердюкова Л.Н., Кулакова И.И. и др. Алмаз: физика и электроника (Труды Московского семинара, вып.П). М.: 1993, с. 65—66.
26. Патент РФ. RU 2006463 C1 30.01.94. Бюл. 2. 30.01.1994.
27. Кулакова И.И., Руденко А.П. В сб. научных трудов. ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАНУ, 2003, с. 130—132.
28. Кулакова И.И., Губаревич Т.М., Долматов В.Ю. и др. Сверхтвердые материалы, 2000, № 1, с. 46—53.
29. Кулакова И.И., Руденко А.П. Там же, 2001, № 1, с. 40—53.
30. Руденко А.П., Кулакова И.И., Штурман В.Л. Новые данные о минералах СССР. (Труды минералогического музея АН СССР). М.: 1979, вып. 28, с. 105—125.
31. Кулакова И.И., Руденко А.П. Катализ. Фундаментальные и прикладные исследования. М.: изд-во МГУ, 1987, с. 199—222.
32. Бреусов О.Н., Волков В.М., Шунина Г.Т. и др. Международный семинар «Сверхтвердые материалы» (тез. докладов). Киев: Наукова Думка, 1981, т. I, с. 114—115.
33. Жданкина О.Ю., Кулакова И.И., Руденко А.П. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1985, т. 26, № 5, с. 497—501.
34. Тапраева Ф.М., Пушкин А.Н., Епишина Н.И. и др. Ж. физ. химии, 1986, т. 60, № 7, с. 1814—1817.
35. Пушкин А.Н., Тапраева Ф.М., Кулакова И.И. и др. Сверхтвердые материалы, 1987, № 3, с. 5—9.