

3. Comparative study of microcrystalline diamond / A. N. Obratsov, M. A. Timofeev, M. V. Guseva, V. M. Babina // *Diamond Relat. Mat.* – 1995. – **4**, N 3. – P. 968–971.
4. Верецагин А. Л., Юрьев Г. С. Структура детонационных наноалмазов // *Неорг. матер.* – 2003. – **39**, № 3. – С. 312–318.
5. Kulakova I. I. Surface chemistry of Nanodiamond // *Phys. Sol. State.* – 2004. – **46**, N 4. – P. 636–643.
6. Корольков В.В. Химическое модифицирование поверхности наноалмазов детонационного синтеза. – Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – 26 с.
7. Природа и ИК-спектральные характеристики химически модифицированных ультрадисперсных алмазов / И. И. Кулакова, Б. Н. Тарасевич, А. П. Руденко и др. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* – 1993. – **34**, № 5. – С. 506–510.
8. Chemical state of C-atoms on modified nanodiamond surface / A. Dementjev, K. Maslakov, I. Kulakova, V. Korolkov // *Diamond Relat. Mat.* – 2007. – **6**, –P. 2083–2086.
9. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Y. Contribution of functional groups to the Raman spectrum of nanodiamond powders // *Chem. Mater.* – 2009. – **21**. –P. 273–279.

Поступила 04.06.09

УДК 621.921.343-492.2.:541.128.13

Н. В. Новиков, акад. НАН Украины, **Г. П. Богатырева**, д-р техн. наук,
М. А. Маринич, канд. хим. наук, **Н. А. Олейник**, канд. техн. наук,
Г. А. Базалий, **Н. И. Заика**, **Л. М. Тимошенко**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МАРОК АЛМАЗНЫХ НАНОПОРОШКОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

The present paper reports the results of our investigation into physicochemical properties of the four much-used grades of nanodiamond powder (ASUD-50, ASUD-75, ASUD-95 and ASUD-99). The analyzed powders differ in ratio of the structure components. It has been shown that as the surface of the ASUD-50 nanodiamond powder has a higher adsorbility activity than the ASUD-99 powde. These properties allow the powders to be used as adsorbents of biological media and catalysts for different oxidizing processes.

Введение

Одним из наиболее интересных и прогрессивных направлений в области получения алмазных нанопорошков является синтез алмаза методом детонации взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом [1].

Продукт детонационного синтеза содержит кристаллы алмаза (50–80%), металлические и неметаллические включения (до 10 %), углеродную составляющую, которая представляет собой промежуточную углеродную фазу между sp^3 - и sp^2 -гибридизациями [1 – 3].

Такие алмазные нанопорошки имеют уникальные свойства, в частности высокую энергетическую и адсорбционную активность, большую удельную поверхность, различные функциональные группы на поверхности.

В настоящее время возникает необходимость в алмазных нанопорошках, характеристики которых соответствуют требованиям потребительского рынка, т.е. они должны быть энергетически однородными, содержать минимальное количество как металлических, так и неметаллических включений гарантированного и ограниченного элементного состава.

На основании исследований, проведенных специалистами ИСМ им.В. Н. Бакуля НАН Украины, были разработаны ультрадисперсные алмазные нанопорошки марок АСУД-50, АСУД-75, АСУД-95, АСУД-99, а также технические условия «Порошки алмазные ультрадисперсные» [4]. Нанопорошки новых марок отличаются регламентированным соотношением алмазной фазы и ее переходных форм, а также примесным и элементным составом.

Цель настоящей работы – исследовать физико-химические свойства новых марок алмазных нанопорошков детонационного синтеза и определить области их нетрадиционного применения.

Методика эксперимента

Исследования проводили на алмазных нанопорошках марок АСУД-50, АСУД-75, АСУД-95, АСУД-99, синтезированных фирмой «АЛИТ» методом детонации взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом. Массовую долю примесей и влаги, удельную магнитную восприимчивость и удельное электросопротивление определяли по методикам, приведенным в [5; 6]. Пикнометрическую плотность определяли с использованием прибора «AutoPycnometer-1320» [6]. Рентгено-флуоресцентным интегральным анализом определяли элементный состав нанопорошков с помощью растрового электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP, укомплектованного энерго-дисперсионным анализатором рентгеновских спектров INCA450 с детектором INCAPentaFETx3 и системой HKL CHANNEL-5 для дифракции отраженных электронов фирмы «OXFORD».

Гранулометрические характеристики нанопорошков определяли с помощью лазерного микроанализатора размера зерен LMS-30 фирмы «Seishin» (Япония).

Адсорбционно-структурные исследования проводили с использованием прибора «AccuSorb-2100» [6]. По низкотемпературной адсорбции-десорбции азота методом БЭТ рассчитывали величину удельной поверхности алмазных порошков $S_{БЭТ}$ (m^2/g), адсорбционный потенциал A (Дж/г), удельный адсорбционный потенциал A' (Дж/ m^2). Адсорбцию ионов тяжелых металлов на алмазных порошках оценивали методом катодных потенциодинамических импульсов, описанным в [6; 7].

Результаты и обсуждение

Результаты исследования основных физико-химических свойств нанопорошков алмазных ультрадисперсных марок АСУД-50, АСУД-75, АСУД-95, АСУД-99 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические показатели алмазных ультрадисперсных нанопорошков различных марок, разработанных в ИСМ НАНУ

Показатель	Марка алмазного нанопорошка			
	АСУД-50	АСУД-75	АСУД-95	АСУД-99
Соотношение алмазной фазы и переходных форм	1:1	2:1	—	—
Пикнометрическая плотность, $г/см^3$	2,75	3,00	3,40	3,42
Массовая доля примесей в виде несгораемого остатка, %	1,65	0,90	1,70	0,45
Суммарное количество металлических примесей, атом. %	0,521	0,436	0,624	0,283
Удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^8$, m^3/kg	—	—	18,0	1,0
Удельное электросопротивление, Ом·м	—	—	$1,2 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^9$
Массовая доля влаги, %	2,97	1,50	2,65	0,90
Удельная поверхность, m^2/g	220	219	167	178

Как следует из данных табл. 1, соотношение алмазной фазы (sp^2 -гибридизации) и переходной фазы (sp^3 -гибридизации) для нанопорошка марки АСУД-50 составляет 1:1, для АСУД-75 – 2:1.

Пикнометрическая плотность алмазных нанопорошков марок АСУД-50, АСУД-75 на 12 % ниже, чем марок АСУД-95 и АСУД-99. Величина удельной поверхности алмазных нанопорошков марки АСУД-99 почти на 20 % ниже, чем марки АСУД-50.

Алмазные порошки марки АСУД-99 изготовлены с минимальным количеством примесей, высокие значения величины удельной магнитной восприимчивости и удельного электросопротивления это подтверждают. Суммарное содержание металлических примесей, относящихся к веществам 1-го и 2-го класса токсичности, таких как хром и никель, минимальное. С помощью метода ИК-спектроскопии на поверхности алмазных нанопорошков зафиксировано присутствие гидроксильных, карбоксильных и карбонильных функциональных групп.

Ранее при исследовании фазового состава и микроструктуры образцов алмазных нанопорошков методом электронной микроскопии было показано, что порошки исследованных марок имеют трехуровневое строение: первому уровню соответствуют независимые монокристаллические частицы размером 3–15 нм, второму — агрегативные частицы размером 10–30 нм и больше. Третий уровень представляет собой образования разных размеров, состоящие из областей структур первого и второго уровней [3]. Распределение по крупности агрегативных частиц нанопорошков различных марок показано на рис. 1.

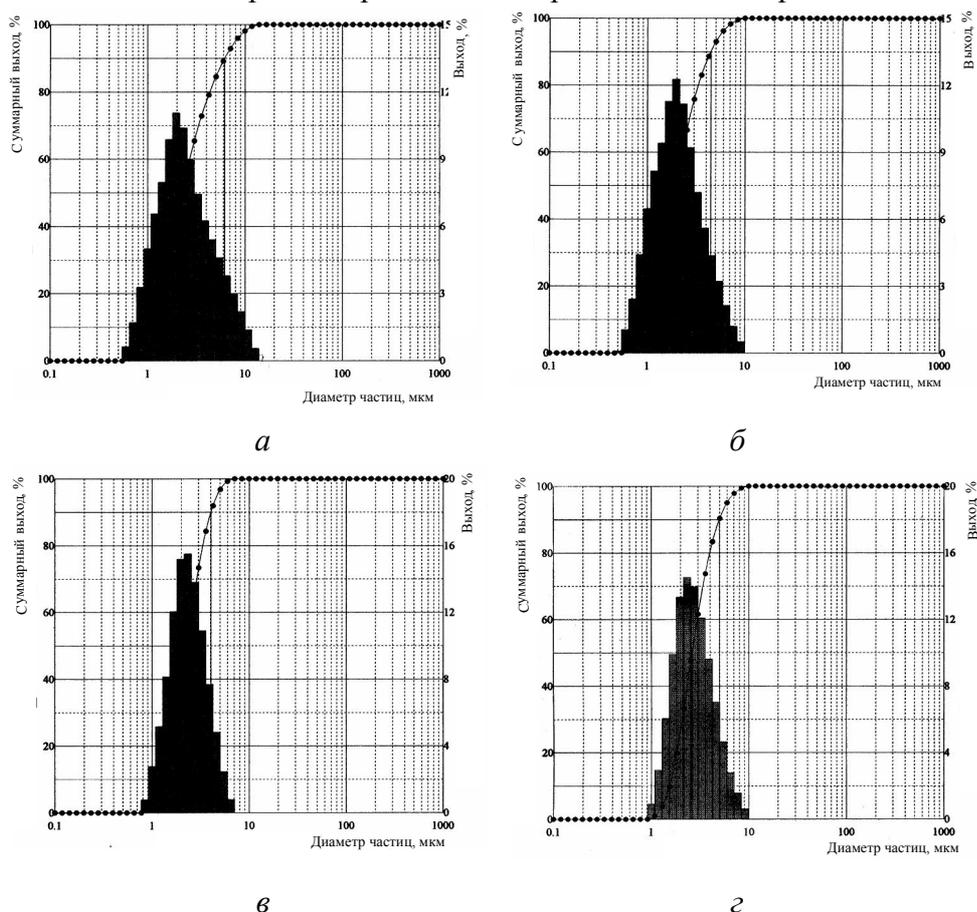


Рис. 1. Распределение по крупности агрегативных частиц нанопорошков марок: а — АСУД-99; б — АСУД-95; в — АСУД-75; г — АСУД-50

Из данных рис. 1 следует, что при переходе от алмазов марки АСУД-50 к алмазам АСУД-99 размер алмазных кластеров укрупняется, что связано с усилением химического и

энергетического взаимодействия отдельных зерен алмаза. Об этом свидетельствует также увеличение среднего диаметра кластеров.

Особый интерес вызывают адсорбционно-структурные характеристики исследованных марок алмазных нанопорошков (табл. 2).

Таблица 2. Адсорбционно-структурные характеристики алмазных нанопорошков разных марок

Марка нанопорошка	$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	$A, \text{Дж/г}$	$A', \text{Дж/м}^2$
АСУД-99	178,30	640	3,3
АСУД-95	167,00	738	4,4
АСУД-75	219,37	812	3,7
АСУД-50	220,00	820	3,7

Из данных табл. 2 следует, что при переходе от алмазов марки АСУД-99 к алмазам марки АСУД-50 значения величины удельной поверхности и адсорбционного потенциала существенно повышаются.

Распределение адсорбционного потенциала, характеризующего энергетическое состояние поверхности алмазных нанопорошков марок АСУД-99, АСУД-95, АСУД-75, АСУД-50, показано на рис. 2, откуда следует, что у алмазов марок АСУД-99, АСУД-95 степень гетерогенности поверхности более высокая, чем алмазов марок АСУД-75, АСУД-50.

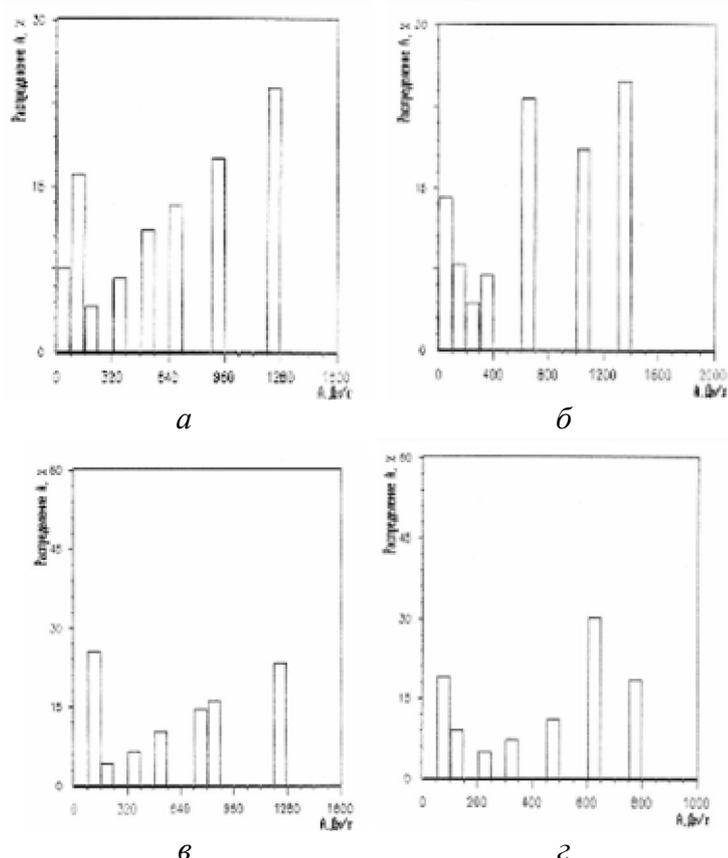


Рис. 2. Распределение адсорбционного потенциала алмазных нано-порошков марок: а— АСУД-99; б— АСУД-95; в— АСУД-75; г— АСУД-50

Заметное отличие величины адсорбционной активности алмазных нанопорошков разных марок проявляется при изучении адсорбции ионов тяжелых металлов из растворов одноименных солей металлов.

Сопоставление степени заполнения (θ , %) поверхности алмазных нанопорошков исследованных марок ионами железа, никеля и шестивалентного хрома из растворов, содержащих 0,0001 г-моль/л одноименных ионов, показано на рис. 3.

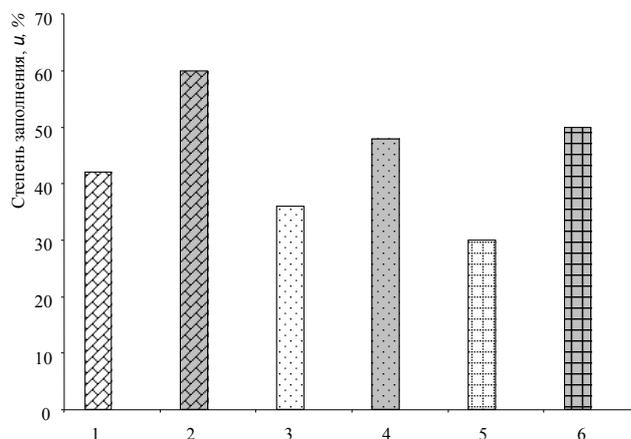


Рис. 3. Сопоставление степени заполнения поверхности (θ , %) алмазных нанопорошков марок АСУД-99 (1, 3, 5) и АСУД-50 (2, 4, 6) ионами: 1, 2 – железа; 3, 4 – никеля; 5, 6 – шестивалентного хрома

Из данных рис. 3 следует, что адсорбционная активность к ионам тяжелых металлов у алмазов марки АСУД-50 выше, чем АСУД-99.

Возможные области применения алмазных нанопорошков новых марок и полученной на их основе продукции показаны на рис. 4.

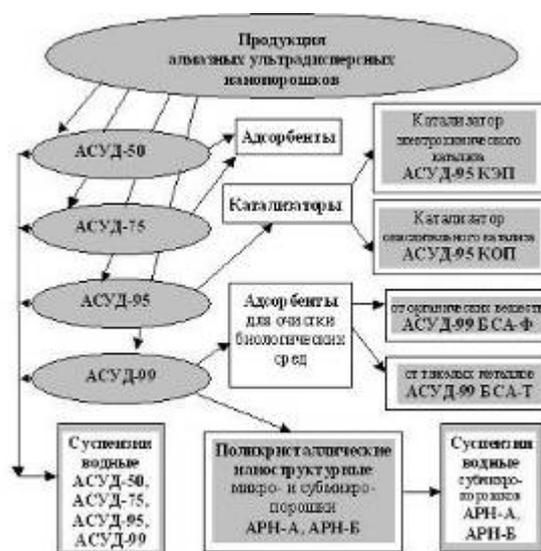


Рис. 4. Области применения новых марок алмазных ультрадисперсных нанопорошков и полученной на их основе продукции

Нетрадиционными областями применения являются использование наноматериалов в качестве адсорбентов и катализаторов.

Одно из основных требований, предъявляемых к материалам при изготовлении адсорбентов для биологических сред, это минимальное количество металлических примесей, особенно 1-го и 2-го класса токсичности, таких как хром, никель и др. С этой целью путем специальных обработок нанопорошка марки АСУД-99 получены алмазные нанопорошки, которые практически не содержат примесей тяжелых металлов: нанопорошки марки АСУД-99 БСА-Т используются для изготовления адсорбентов для очистки биологических сред от тяжелых металлов, АСУД-99 БСА-Ф – от органических веществ.

Алмазные нанопорошки марок АСУД-50 и АСУД-75, обладающие более высокой адсорбционной активностью к ионам тяжелых металлов, могут быть использованы для очистки сточных вод от тяжелых металлов.

На основе нанопорошка марки АСУД-95 после специальных обработок получены алмазные нанопорошки для изготовления катализаторов электрохимического катализа (марки АСУД-95 КЭП) и окислительного катализа (марки АСУД-95 КОП).

В связи с увеличением ассортимента марок алмазных нанопорошков расширяются области их традиционного применения.

На основе алмазных нанопорошков марки АСУД-99 были разработаны алмазные поликристаллические наноструктурные микро- и субмикророшки марок АРН-А, АРН-Б [9].

На основе алмазных порошков всех перечисленных марок разработаны водные суспензии концентрации 1–25 % [10].

Алмазные ультрадисперсные нанопорошки марок АСУД-50 и АСУД-75 применяют для изготовления композиционных материалов, покрытий, полимерных материалов, в качестве наполнителей, для полировальных паст и суспензий [10]; нанопорошки марки АСУД-95 – для изготовления поликристаллических материалов, суспензий и паст для полирования металлических, керамических и других материалов; нанопорошки марки АСУД-99 – для изготовления поликристаллов повышенной термостойкости [8; 9], при изготовлении элементов электроники, суспензий [8; 10] и др.

Выводы

1. На основе регламентированного соотношения алмазной фазы и ее переходных форм созданы новые марки алмазных нанопорошков марок АСУД-50, АСУД-75, АСУД-95, АСУД-99.

2. Исследованы физико-химические свойства новых марок алмазных нанопорошков. Показано, что при переходе от алмазов марки АСУД-99 к алмазам марки АСУД-50 величина адсорбционного потенциала возрастает, что свидетельствует о повышении их адсорбционной активности.

3. Показано, что при переходе от алмазов марки АСУД-50 к алмазам марки АСУД-99 размер алмазных кластеров укрупняется, что связано с усилением химического и энергетического взаимодействия отдельных зерен алмаза.

4. Показаны возможные области нетрадиционного применения алмазных нанопорошков новых марок и полученной на их основе продукции в качестве адсорбентов для биологических сред и катализаторов.

Литература

1. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. — М.: Энергоатомиздат, 2003. — 272 с.
2. Формирование энергетического состояния и адсорбционной способности поверхности наноалмазных порошков при их изготовлении./ Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий и др. // Физика твердого тела. —2004. —Т. 4. — № 46. — С. 649 – 651.
3. Physicochemical properties of different grades of detonation-synthesized nanodiamonds./ G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, G. A. Bazaliy, A. N. Panova // Proceedings of the 3rd Intern. Sympos. “Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications”, 1– 4 July, 2008. — St.Petersburg, 2008. — P. 137-142.
4. ТУ У 26.8-05417377-177:2007. Порошки алмазные ультрадисперсные. Технические условия. Вводятся впервые. 27.09.07. — К.: Укрметртестстан-дарт, 2007. — 9 с.
5. ДСТУ 3292-95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. Введ. 01.01.96. — К.: Госстандарт Украины, 1995. —72 с.
6. Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств СТМ / Под ред. Г. П. Богатыревой. — К.: Изд-во ИСМ НАН Украины, 1992. — 38 с.

7. Взаимодействие порошков синтетического алмаза с жидкими и газовыми средами / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий и др. // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Том 2. Структура и свойства СТМ, методы исследования. Моногр.: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. Отв. ред. В. М. Перевертайло. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАН Украины, 2004. – С. 97-125.
8. Получение элитных марок алмазных порошков субмикро- и нанодиапазона./ Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, В. Л. Гвяздовская // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. / Отв. ред. Н. В. Новиков. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005 –С. 63 – 71.
9. ТУ У 26.8-05417377-178:2007. Порошки алмазные поликристаллические наноструктурные. Технические условия. Вводятся впервые. 27.09.07. – К.: Укрметртестстандарт, 2007. – 8 с.
10. ТУ У 26.8-05417377-179:2007. Суспензии водные алмазные ультрадисперсные. Технические условия. Вводятся впервые. 27.09.07. – К.: Укрметртестстандарт, 2007. – 10 с.

Поступила 27.05.09

УДК 621.921.343-492.2.:541.128.13

Г. П. Богатырева, д-р. техн. наук, **М. А. Маринич**, канд. хим. наук, **Г. А. Базалий**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ И АГРЕГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛМАЗНЫХ МИКРО-, СУБМИКРО- И НАНОПОРОШКОВ

Our present work has been aimed at developing modified micro-, submicro-, nano- diamond powders. To modify the diamond surface thermochemical and electrochemical methods have been used. Significants of dzeta-potential and aggregative properties of diamond powders were influenced from type of modifications.

Введение

В настоящее время развитие радиоэлектроники, оптики и компьютерной техники требует создания высокоэффективных специальных алмазных паст, суспензий, наполнителей на основе алмазных порошков субмикро- и нанодиапазона зернистостей, обладающих специальными физико-химическими свойствами. Как известно, физико-химические свойства алмазных порошков, особенно нанодиапазона зернистости, связаны прежде всего с их размерами и природой применяемых при синтезе компонентов, параметрами синтеза и применяемыми при изготовлении алмазных порошков химическими соединениями. В связи с тем, что алмазные субмикро- и нанопорошки имеют большую величину удельной поверхности, основной вклад в их физико-химические свойства вносят характеристики поверхности [1 – 3]. В свою очередь, поверхностные свойства этих порошков во многом определяются энергетическим состоянием поверхности, влияющим на электрокинетические и агрегативные свойства ультрадисперсных порошков. Энергетическое состояние поверхности алмазных порошков может изменяться вследствие различных физико-химических воздействий (модифицированием). Установление характера изменения электрокинетического потенциала и степени агрегации дисперсных алмазных порошков от вида воздействий на них необходимо при разра-