

УДК 621.921.343-492.2:541.128.13

Г. П. Богатырёва¹, А. Д. Шевченко², доктора технических наук;
С. В. Гайдай³, канд. техн. наук; **О. В. Лещенко¹**

¹Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев

²Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев

³Киевский Национальный Университет им. Т. Шевченко, Украина

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОАЛМАЗОВ ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Приведены результаты исследования влияния модифицирования поверхности нанопорошков алмаза оксидами $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO}\cdot\text{Co}_3\text{O}_4$ на магнитные свойства наноалмаза. Происходит усиление магнитных свойств вследствие образования новых активных магнитных центров, обеспечивающих формирование однородной магнитотвёрдой системы. Усиление магнитных свойств наноалмаза повышает эффективность применения этого материала в электронике и в медицине.

Ключевые слова: наноалмаз, магнитные свойства, оксиды переходных металлов, модифицирование поверхности.

Задачи охраны и сохранения здоровья – актуальны всегда. Поисковые работы по созданию новых лекарственных средств проводятся непрерывно на протяжении всей истории человечества. В настоящее время в поле зрения научной и клинической медицины среди множества новых веществ находится и наноуглерод. Проводятся исследования магнитных свойств, изучается возможность использования наноуглерода в онкологии для адресной доставки действующих веществ в определённые органы. Физико-химические исследования ультрадисперсных алмазов доказали, что этот материал имеет высокую адсорбционную способность – вследствие большой удельной поверхности (200–300 м²/г), способности участвовать в реакциях со свободными радикалами и возможности присоединять биологически активные соединения к наночастицам. Также установлена нетоксичность наноалмаза – при условии очистки от примесей [1].

Результаты исследований наноалмазов различных типов (различных методов синтеза) показали, что они отличаются и по магнитным свойствам. Так, наноалмаз так называемого «сухого» синтеза* относится к мягким ферро-магнетикам, а наноалмаз «мокрого» синтеза** – диамагнетик [2].

Цель работы – исследование направленного изменения (усиления) магнитных свойств наноалмазов различных типов за счёт модифицирования поверхности наноалмаза оксидами $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{CuO}\cdot\text{Co}_3\text{O}_4$ для определения перспективности использования наноалмазов в медицине и в нанoeлектронике.

Исходные материалы

В работе представлены результаты исследований свойств детонационных наноалмазов, синтезированных методом детонации взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом (тротил/гексоген марки ТГ-40/60) «сухим» (ДНА) и «мокрым» (АСУД-95) способами синтеза и далее модифицированных оксидами переходных металлов $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{CuO}\cdot\text{Co}_3\text{O}_4$.

* – Наноалмаз, полученный методом детонации взрывчатых веществ во взрывной камере с воздушным охлаждением.

** – Наноалмаз, полученный методом детонации взрывчатых веществ во взрывной камере с охлаждением водой или льдом.

Продукт синтеза представляет собой многофазный углеродный материал с различным содержанием углерода sp^2 - и sp^3 -гибридизации и наличием посторонних примесей. Элементный состав примесей в продукте синтеза наноалмазов ДНА и АСУД-95 совпадает: Si, Ti, Cr, Fe, Al, Mg. Для извлечения примесей – очистки обоих материалов (ДНА и АСУД-95) – применяется химическая обработка по технологии ИСМ [3]. Доля примесей в очищенном (стандартном) ДНА составляет 0.24 % (масс.), в очищенном (стандартном) АСУД-95 – 0.5 % (масс.).

Порошки этих наноалмазов отличаются также и величиной общей удельной поверхности: $S_{БЭТ}$ ДНА = 259,4 м²/г, $S_{БЭТ}$ АСУД-95 = 238,5 м²/г.

Для усиления магнитных свойств поверхность стандартных наноалмазов ДНА и АСУД-95 была модифицирована оксидами CuO·Fe₂O₃ или CuO·Co₃O₄.

Смеси оксидов – как CuO·Fe₂O₃, так и CuO·Co₃O₄ – были приготовлены методом растворения соответствующего количества металлов в соотношении: Cu : Fe – 95 : 5 и Cu : Co – 95 : 5 в концентрированной азотной кислоте (HNO₃). Необходимое количество полученного раствора прикапывалось к наноалмазам. Эти образцы высушивались в течение 3-х суток в сушильном шкафу при температуре не выше 120°C. Затем циклическим изменением температурного режима («подъем-спуск») выполнялось формирование активной фазы в реакционной смеси. Неизменность активности от цикла к циклу можно считать критерием термической стойкости катализатора (модификатора).

Методы исследования

Для определения зависимости изменения массы образца от времени и температуры нагрева применяли метод дифференциального термического анализа. Дериватографическое исследование было проведено на дериватографах: 1) Паулик Ф., Паулик Д. и Эрдей А. и 2) Q-1500 D, MOM, которые позволяют одновременно определять следующие параметры: изменение массы (ТГ), скорость изменения массы (ДТГ), изменение теплоёмкости (ДТА) и изменение температуры (Т) образца. Анализ проводили в интервале температур 20 - 1000°C при постоянной скорости нагрева 10°C/мин. Начальная масса навесок образцов: ДНА – 1 г, АСУД-95 – 0.9 г.

Термодесорбционные исследования проводили при нагревании образцов в печи проточного типа при постоянной скорости нагрева с одновременным анализом выделяющихся продуктов. Масс-спектрографический анализ газовой фазы проводили с использованием детектора SHIMADZU GS-2014. Разделение газовой смеси (H₂, O₂, CO, CO₂, N₂) выполнялось на колонке, заполненной молекулярными ситами. Разделение газов происходило при T = 50°C в течение первых 2 мин., последующем нагреве до 90°C за 30 с, через 5 мин после разделения колонка охлаждалась до 50°C. Этот метод позволяет обнаружить до 0.01 % (об.) газа.

Магнитные характеристики образцов ДНА и АСУД-95 исследовали методом магнитометрии на вибрационном магнитометре Vibrating Magnetometer 7404 VSM («Lake Shore Cryotronics, Inc.», США) в магнитных полях напряженностью до 13000 эрстед. Чувствительность магнитометра составляет $\approx 10^{-7}$ EMU, что позволяет измерять магнитный момент образцов массой в единицы миллиграммов. Массу исследуемых образцов измеряли электронными микровесами AB135-S/FACT с автокомпенсацией («Mettler Toledo», Швейцария). Чувствительность весов – 10⁻⁵ г.

Результаты исследований

Данные, полученные при дериватографическом исследовании наноалмазов ДНА и АСУД-95, показаны на рис. 1, а, б.

Видно, что для образца ДНА изменение скорости потери массы на кривой ДТГ наблюдается при T = 530°C, что соответствует моменту завершения сгорания поверхностного слоя – (неалмазного) аморфного частично графитизированного углерода. Далее – при больших температурах – происходит горение алмазного ядра, процесс сопровождается значительным экзотермическим эффектом (кривая ДТА). При T = 260°C

происходит разложение карбонильных, карбоксильных и других функциональных групп. При температуре выше 500°C начинается интенсивная потеря массы образца за счёт горения углерода (кривая ТГ). Следует отметить, что ранее – при $T = 80^\circ\text{C}$ – происходит отщепление гидроксильных групп и физически адсорбированной воды; в диапазоне температур 50 - 300°C наблюдается значительный экзотермический эффект. Общая потеря массы образца ДНА достигает 72 %.

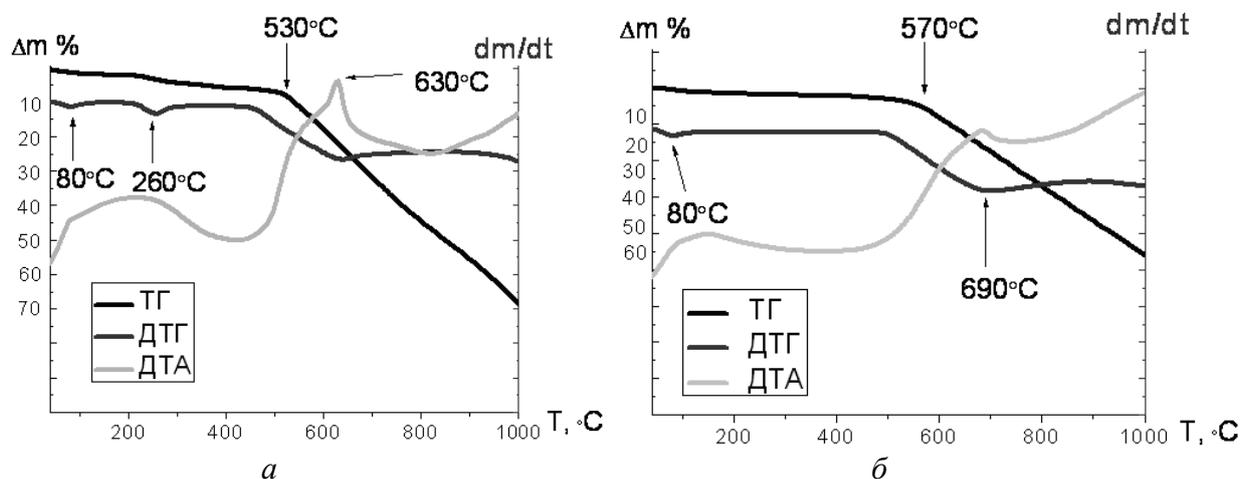


Рис. 1. Дериватограммы: ДНА (а) и АСУД-95 (б)

Для образца АСУД-95 изменение скорости потери массы на кривой ДТГ наблюдается при $T = 690^\circ\text{C}$, что также обусловлено наличием поверхностного (неалмазного) аморфного частично графитизированного углерода. Процесс выгорания этого поверхностного слоя также сопровождается значительным экзотермическим эффектом (кривая ДТА). При температурах выше 690°C происходит горение алмазного ядра. Интенсивная потеря массы начинает происходить при температурах выше 550°C за счёт горения углерода (кривая ТГ). И, подобно образцу ДНА, при $T \sim 80^\circ\text{C}$ на кривой ТГ наблюдается небольшой максимум – из-за отщепления гидроксильных групп и физически адсорбированной воды, соответствующий экзотермическому эффекту (кривая ДТА). Общая потеря массы образца ДНА достигает 62 %.

Данные термодесорбционных (ТД) исследований поверхности исходных нанодIAMONOV ДНА и АСУД-95 показаны на рис. 2, а, б.

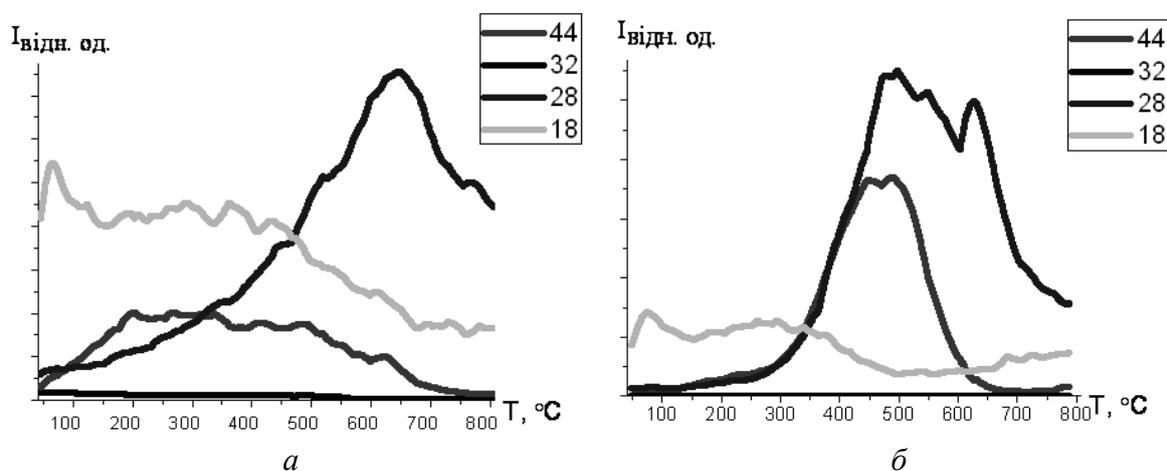


Рис. 2. Термодесорбционные спектры H_2O , CO , O_2 и CO_2 с поверхности образца: ДНА (а) и АСУД-95 (б)

Термодесорбционные спектры поверхности АСУД-95 свидетельствуют об интенсивном выделении $\text{CO}(28)$, $\text{CO}_2(44)$ в интервале температур 300-600 $^{\circ}\text{C}$; выделение CO и CO_2 с поверхности ДНА происходит в более широком температурном интервале, что обусловлено потерей значительно большего количества поверхностных групп. Эти результаты хорошо согласуются с данными термического анализа.

Для усиления магнитных свойств поверхность исследуемых наноалмазов была модифицирована оксидами $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{CuO}\cdot\text{Co}_3\text{O}_4$.

Данные ТД исследований поверхности наноалмазов ДНА и АСУД-95, модифицированных оксидами $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{CuO}\cdot\text{Co}_3\text{O}_4$, показаны на рис. 3, а, б, в, г.

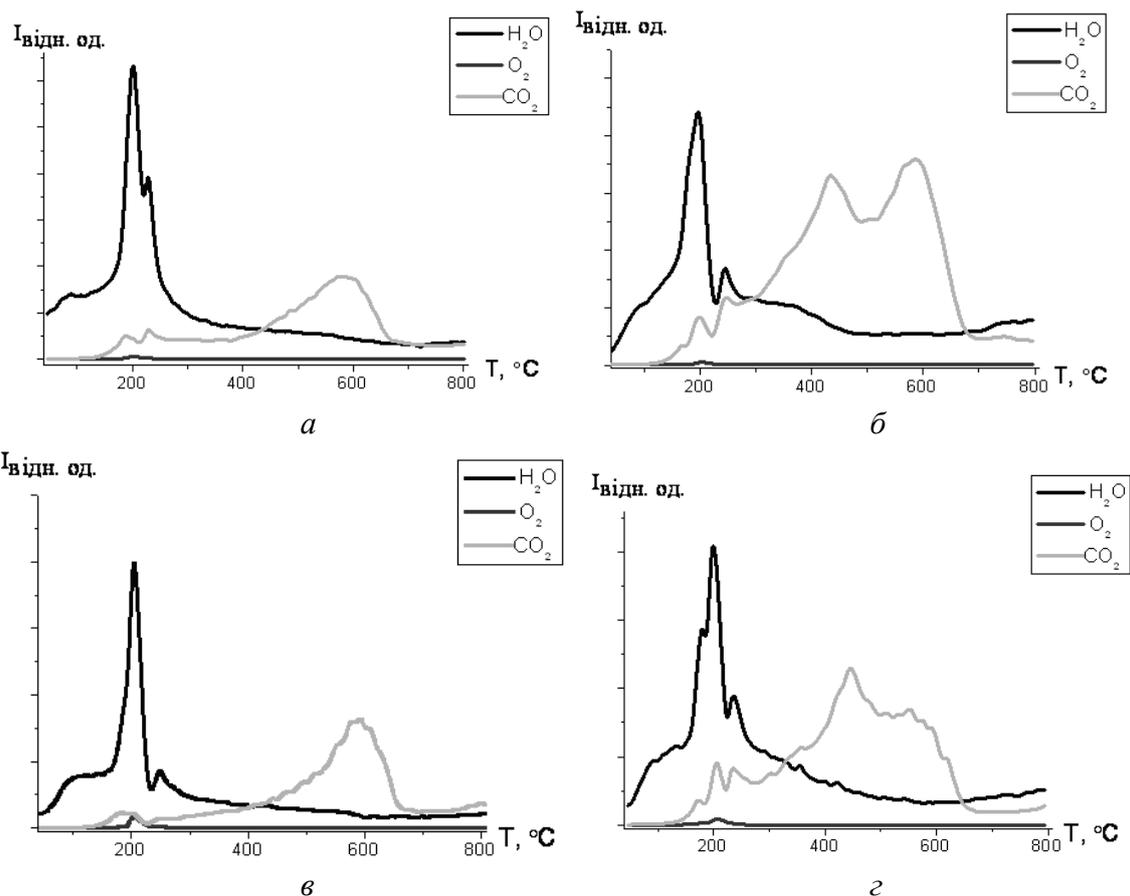


Рис. 3. Термодесорбционные спектры H_2O , O_2 и CO_2 с поверхности образца: ДНА (а) и АСУД-95 (б), модифицированного $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, ДНА (в) и АСУД-95 (г), модифицированного $\text{CuO}\cdot\text{Co}_3\text{O}_4$

Все спектры свидетельствуют о наличии на поверхности модифицированных наноалмазов большого количества свободной воды (по сравнению с исходными образцами) и показывают более широкий температурный интервал выделения CO_2 . Увеличение доли физически адсорбированной воды на поверхности модифицированных алмазов свидетельствует об образовании на ней большего количества активных центров адсорбции. Согласно теоретическим представлениям о природе адсорбционных активных центров в углеродных материалах [4] первичными активными центрами являются преимущественно координационно-ненасыщенные атомы металла, т. е. можно утверждать, что адсорбированные на поверхности соединения Cu , Co , Fe сами становятся активными центрами адсорбции, в результате чего изменяются и магнитные характеристики наноалмаза.

Результаты исследования удельного магнитного момента наноалмазов ДНА и АСУД-95 как исходных, так и модифицированных оксидами $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ или $\text{CuO}\cdot\text{Co}_3\text{O}_4$, показаны на рис. 4, а, б, в, г, д, е.

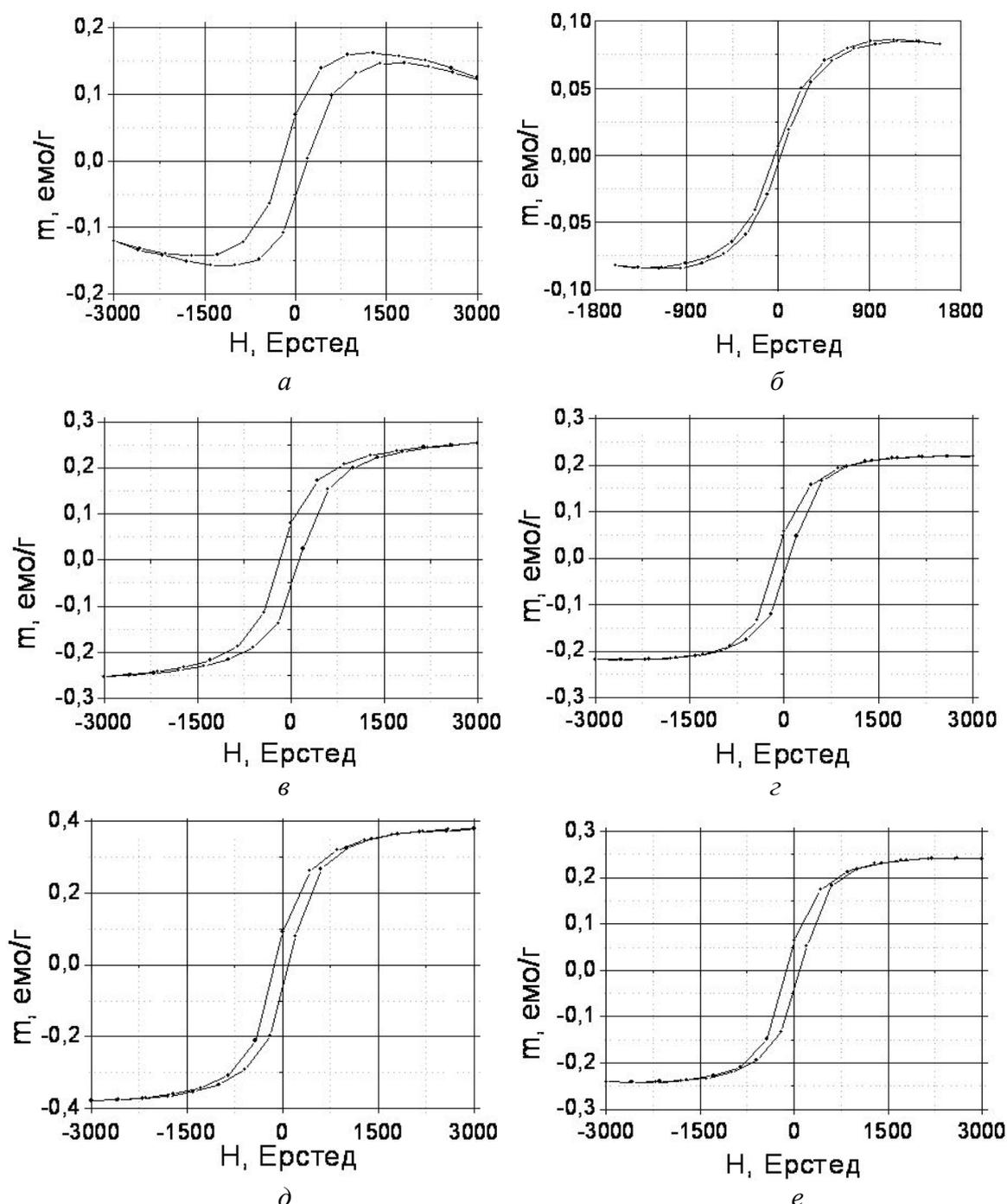


Рис. 4. Зависимость удельного магнитного момента образца наноалмаза от напряжённости магнитного поля (петля гистерезиса): ДНА (а) и АСУД-95 (б), ДНА (в) и АСУД-95 (г), модифицированного $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, ДНА (д) и АСУД-95 (е), модифицированного $\text{CuO}\cdot\text{Co}_3\text{O}_4$

Данные рис. 4 показывают, что зависимость удельного магнитного момента от напряжённости магнитного поля для всех образцов наноалмаза (как исходных, так и модифицированных) имеет вид петли гистерезиса, типичной для ферромагнитного

взаимодействия, причём даже для АСУД-95 (коэрцитивная сила (H_C) ~ 27 Эрстед (см. табл.), что характерно для магнито-мягкого ферромагнетика).

Результаты исследований магнитных свойств образцов наноалмазов до и после модифицирования приведены в таблице.

Магнитные характеристики образцов наноалмазов

Образец	H_C , Эрстед	H , Эрстед	H_{max} , Эрстед	m_s , эмю/г	m , мг
ДНА	165,510	1285,7	3000	0,158420	2,02
ДНА+CuO·Fe ₂ O ₃	158,350	3000,0	3000	0,253250	8,19
ДНА+CuO·Co ₃ O ₄	107,290	3000,0	3000	0,378860	3,70
АСУД-95	26,762	1142,8	1600	0,085224	2,14
АСУД-95+CuO·Fe ₂ O ₃	108,220	2600,0	3000	0,218610	4,26
АСУД-95+CuO·Co ₃ O ₄	108,300	2600,0	3000	0,241910	3,91

H_C – коэрцитивная сила,

H – напряжённость магнитного поля при магнитном насыщении образца,

H_{max} – максимальное значение напряжённости магнитного поля,

m_s – удельный магнитный момент насыщения,

m – масса образца.

Из данных рис. 4 и табл. 2 следует:

- ДНА является магнито-твёрдым ферромагнетиком, некоторое снижение магнитного момента m в области 1500–3000 эрстед обусловлено влиянием диамагнитной матрицы алмазного ядра наночастиц;
- ДНА + CuO·Fe₂O₃ – наблюдается уменьшение коэрцитивной силы ($H_C = 158,35$ эрстед), что происходит вследствие повышения однородности системы (уменьшение магнитной анизотропии), и повышение удельного магнитного момента насыщения m_s вследствие увеличения концентрации магнитных центров;
- ДНА + CuO·Co₃O₄ – введение Cu и Co приводит к повышению однородности системы (уменьшение магнитной анизотропии), а также к повышению удельного магнитного момента насыщения m_s вследствие увеличения концентрации магнитных центров;
- АСУД-95 является магнито-мягким ферромагнетиком;
- АСУД-95 + CuO·Fe₂O₃ – наблюдается увеличение коэрцитивной силы ($H_C = 108,22$ эрстед), что происходит вследствие формирования магнито-твёрдой системы, и повышение удельного магнитного момента насыщения m_s вследствие увеличения концентрации магнитных центров;
- АСУД-95 + CuO·Co₃O₄ – также наблюдается увеличение коэрцитивной силы ($H_C = 108,3$ э), что также происходит вследствие формирования магнито-твёрдой системы, и повышение удельного магнитного момента насыщения m_s вследствие увеличения концентрации магнитных центров.

Таким образом, модифицирование наноалмаза любого типа оксидами переходных металлов приводит к значительному росту концентрации магнитных центров на поверхности

наноалмаза. Наноалмаз любого типа, модифицированный оксидами переходных металлов, имеет свойства магнито-твёрдого ферромагнетика.

Выводы

Модифицирование наноалмаза любого типа оксидами переходных металлов приводит к значительному росту концентрации магнитных центров на поверхности наноалмаза. Наноалмаз любого типа, модифицированный оксидами переходных металлов, имеет свойства магнито-твёрдого ферромагнетика.

Наведено результати дослідження впливу модифікування поверхні нанопорошків алмазу оксидами $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{CuO}\cdot\text{Co}_3\text{O}_4$ на магнітні властивості наноалмазу. Відбувається посилення магнітних властивостей внаслідок створення нових активних магнітних центрів, що забезпечують формування однорідної магніто-твердої системи. Посилення магнітних властивостей наноалмазу призводить до підвищення ефективності застосування цього матеріалу в електроніці та в медицині.

Ключові слова: наноалмаз, магнітні властивості, оксиди перехідних металів, модифікування поверхні.

The results of studies of effect of modification of nanodiamond surface by oxides $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CuO}\cdot\text{Co}_3\text{O}_4$ on magnetic properties of nanodiamond are presented. It is ascertained that increasing of magnetic properties is a result of generation of new active magnetic centers that leads to formation of homogeneous hard magnetic system. A strengthening of magnetic properties increases operating efficiency of nanodiamond in electronic and in medicine.

Key words: nanodiamond, magnetic properties, transition metal oxides, surface modification.

Литература

- Schrand A. M., Hens S. A., Shenderova O. A. Nanodiamond particles: properties and perspectives for bioapplications // Solid State Mater. Sci. – 2009. – **34**. – N 1. – P. 18–74.
- Влияние методов извлечения алмазных нанопорошков на физико-химические свойства / Г. П. Богатырёва, М. А. Маринич, Н. А. Олейник и др. // Сверхтвёрдые материалы. – 2012. – № 2. – С. 87–95.
- Магнитные характеристики и противоопухолевая активность наноконструкта, состоящего из детонационного наноалмаза и доксорубицина. / В. Э. Орел, А. Д. Шевченко, Г. П. Богатырёва и др. // Сверхтвёрдые материалы. – 2012. – № 3. – С. 42–51.
- Adsorption and structural characteristics of the surface of modified nanodiamond powders. / V. A. Lapina, G. S. Akhremkova, T. M. Gubarevich, Yu. Schreiber // Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry. – 2010. – **84**. – N 2. – P. 267–271.

Поступила 27.06.12