

бса за счет потери информации создает новые физические элементы супрамолекулярной организации.

В работе не обоснован механизм передачи информации. Однако считается перспективной модель, основанная на свойствах туннельных электронов эффективно структурировать окружающую среду. В настоящее время теория переноса заряда в полимерных диэлектриках интенсивно исследуется, например [7]. Наиболее вероятной считается прыжковая модель распределения электронов по области локализованных состояний. Непротиворечиво можно предположить, что в полимерах таковыми являются локальные неоднородности с пониженной плотностью полимерных цепей. Естественно предположить, что источником свободных электронов являются распределенные по объёму ТАУ наноразмерные кластеры ДНА. Вход электрона в локальные полости сопровождается их структурированием, что и способствует повышению макроскопических прочностных параметров композита.

Литература

1. Schaefer D. W., Justice R. S. How Nano Are Nacomposites? // *Macromolecules*. – 2007. – 40. – № 24. – P. 8501–8517.
2. Ребиндер П. А., Аб Г. А., Вейлер С. Я. О развитии структуры в золях каучука под влиянием активных наполнителей // *ДАН СССР*. – 1941. – 31. – № 5. – С. 444–447.
3. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. – С. 259.
4. Возняковский А. П., Качальников А. Ю., Солодкий В. В. Расчет поверхностных характеристик наноразмерных веществ (метод обращенной газовой хроматографии) // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. – Вып. 9. К.: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2006. – С. 237–242.*
5. Магамедов М. Н. О поверхностной энергии нанокристалла. // *Журн. физ. Химии*. – 2005. – 79. – № 5. – С. 829–838.
6. Стабилизация суспензий наноалмазов детонационного синтеза в жидких средах. / Возняковский А. П., Фуджимура Т., Долматов В. Ю., Веретенникова М. В. // *Сверхтвердые матер.* – 2002. – № 6. – С. 23–27.
7. Салихов Р. Б., Лачинов А. Н., Бунаков А. А. Перенос заряда в тонких полимерных пленках полиарилефталидов // *Физика твердого тела*. – 2007. – 49. – Вып. 1. – С. 179–182.

Поступила 03.07.09

УДК 546.26-162

И. И. Кулакова, В. В. Корольков, кандидаты химических наук, **Р. Ю. Яковлев, А. В. Карпухин, Г. В. Лисичкин**, д-р хим. наук

*Химический факультет Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова, Россия*

СТРОЕНИЕ ЧАСТИЦ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОАЛМАЗА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

The results of content and structure of chemically modified detonation nanodiamond investigation with different physical and physical-chemical methods are presented. There aren't detected sp²-carbon atoms in nanodiamond. There is found an even distribution of nitrogen admixture in

nanodiamond particle volume. It is demonstrated that the crystal structure of ND particles and their paramagnetic properties are preserved in the process of chemical modification.

Введение

Наноалмаз (ультрадисперсный, кластерный алмаз) образуется при детонации взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде [1]. Получение наноалмаза (НА) представляет собой наукоемкую технологию утилизации устаревших взрывчатых веществ и позволяет вернуть значительную часть затраченных на их создание средств. Цена НА невысокая (5 USD за 1 г) и потому налажено его промышленное производство. Тем не менее, НА не относится к хорошо изученным алмазным материалам, что объясняется вариабельностью химического состава, структуры и, следовательно, свойств, определяемых особенностями технологии синтеза и очистки.

Первичные кластеры алмаза имеют сложное строение: алмазное ядро, слой поверхностных функциональных групп и находящаяся между ними нарушенная углеродная оболочка [2]. Строение углеродной оболочки НА (толщина, содержание углерода в разных состояниях гибридизации, наличие различных углеродных фаз) различное у разных производителей [3–5]. Считается, что в состав оболочки НА, подвергнутых промышленной очистке, входят графит и другие формы sp^2 -углерода. Действительно, наличие в некоторых НА атомов углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии определяется разными методами. Следует выяснить, они образуют фазу графита или входят в состав поверхностных функциональных групп.

Цель настоящего исследования – определить состояние углерода в поверхностном слое частиц НА как исходного, так и обработанного в разных условиях, в том числе подвергнутого модифицированию путем ковалентной прививки.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования был НА детонационного синтеза производства ЗАО «Алмазный центр» (Санкт-Петербург). Исходный функциональный покров алмазных частиц был сформирован в процессе очистки НА разбавленной азотной кислотой. Наноалмазы обрабатывали воздухом или водородом при разных температурах, галогенировали (хлорировали или фторировали) и вводили в реакции химического модифицирования различными органическими соединениями.

В работе использовали комплекс физических и физико-химических методов исследования: электронная микроскопия сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ), в том числе в режиме дифракции электронов; оптическая спектроскопия (ИК и КР); твердотельный ЯМР- ^{13}C ; электронная спектроскопия: Оже-спектроскопия (ЭОС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ), фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС); малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР); элементный анализ.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Согласно данным, полученным с помощью ПЭМ и МУРР, исследуемый НА образован частицами примерно сферической формы размером около 5 нм (рис. 1), причем диапазон распределения их по размерам узкий. Как показали электроно-микроскопические изображения, полученные с помощью сканирующего микроскопа, частицы образуют агрегаты размером нескольких десятков микрон.

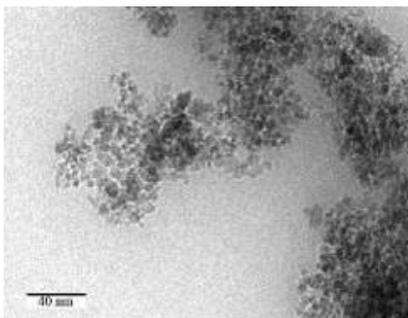


Рис. 1. Микрофотография образца НА по данным ПЭМ

При изучении дифракции электронов на исходном и модифицированных образцах наноалмаза НА, а также на взятой для сравнения алмазной шихте наблюдали характерную для алмаза дифракционную картину (рис. 2).

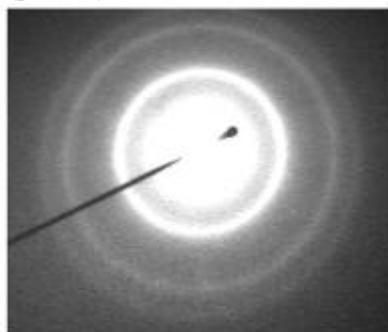


Рис. 2. Пример микродифракционной картины с НА

На основании данных электронной дифракции рассчитали микроэлектронограммы, а по ним – межплоскостные расстояния для всех образцов (табл. 1).

Таблица 1. Сопоставление межплоскостных расстояний в модифицированных образцах НА и алмазной шихте с таковыми в идеальной кристаллической решетке алмаза и графита

Экспериментальное значение d , Å, в образце				Индекс Мюллера ($h k l$)	Теоретическое значение d , Å	
АШ	НА _{исх}	НА _{восст}	НА _{фтор}		Алмаз	Графит
3,34	–	–	–	00,2	–	3,35
2,055	2,055	2,055	2,055	111	2,055	–
1,241	1,250	1,250	1,250	220	1,258	–
1,076	1,076	1,076	1,076	311	1,073	–

Пик 3,34 Å, относящийся к графиту ($d(002)_{\text{графит}} = 3,35 \text{ Å}$), регистрируется только на микроэлектронограмме алмазной шихты. Разложение пика (111) в ряд Фурье позволило получить кривую распределения кристаллического потенциала, максимумы на которой соответствуют положению атомов в слоях. Для всех образцов НА наблюдается характерная для алмаза картина, соответствующая решетке алмаза. Результаты расчета показывают, что размер алмазного ядра частицы для всех образцов $\leq 3 \text{ нм}$. Следует отметить, что центральная часть частицы для всех образцов НА, не изменяется в процессе модифицирования. Для образцов хлорированного, фторированного и алкилированного НА отмечено небольшое увеличение межплоскостных расстояний по периферии алмазного ядра [6]. Верхний слой (около 1 нм), по-видимому, представляет собой дефектную алмазную оболочку, так как не наблюдается граница для рассчитанного кристаллического потенциала. Постоянство распределения кристаллического потенциала для всех изученных образцов позволяет сделать вывод, что процесс модифицирования не влияет на толщину нарушенной углеродной оболочки. Неалмазного углерода в частицах НА (исходного и модифицированного) не обнаружено.

Химический состав поверхности частиц НА и состояние углерода на ней изучены методами ЭОС, РФЭС и СХПЭЭ [8]. Обзорные спектры поверхности для трех образцов НА показаны на рис. 3, концентрации элементов на поверхности, рассчитанные на основе интегральных интенсивностей для линий C 1s, O 1s и N 1s в спектрах РФЭС, приведены в табл. 2.

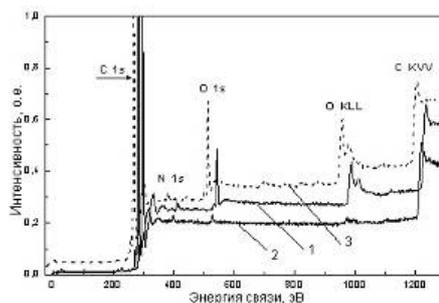


Рис. 3. Обзорные электронные спектры НА:
1 – исходного; 2 – восстановленного; 3 – окисленного

Таблица 2. Влияние газовой фазы модифицирования на элементный состав поверхности и объема частиц НА

Условия обработки	Состав поверхности, ат. % (данные РФЭС)			Состав частиц, масс. % (данные элементного анализа)			
	С	О	Н	С	Н	Н	О + несгораемый остаток*
Исходный НА	89	9	2	88,4	3,2	0,2	8,2
Воздух, 400 °С	86	12	2	87,8	2,9	0,1	9,2
Водород, 800 °С	98	1	1	91,6	2,4	0,5	5,5

* Рассчитано по разности: так как содержание несгораемого остатка в навесках было постоянным (около 1 масс. %), цифры в этой графе характеризуют именно изменение содержания кислорода.

Как и следовало ожидать, содержание кислорода увеличивается при обработке воздухом и снижается при обработке водородом.

Фотоэмиссия из валентной зоны позволяет идентифицировать состояние углеродных атомов в семи монослоях. Как видно из данных рис. 4, спектры ХПЭЭ исходного и восстановленного НА практически совпадают со спектром ХПЭЭ природного алмаза, что указывает на одинаковое состояние атомов углерода (т. е. sp^3 -гибридизацию) в образцах. Следовательно, дефектная углеродная оболочка состоит из атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации.

Особенности НА проявились только в спектрах Оже-эмиссии (рис. 5). Оже-спектры (информационная глубина метода – один-два монослоя) исходного и восстановленного НА совпадают, однако существенно отличаются от Оже-спектров природного алмаза и графита [8]. Таким образом, верхний монослой атомов углерода невозможно строго описать ни как sp^3 -состояние, ни как sp^2 -состояние гибридизации углерода. Для этого монослоя электронную структуру можно качественно описать следующим образом: заселенность ВЗМО атомов углерода такая же, как и в алмазе, а энергия электронов вблизи уровня Ферми E_F такая же, как в графите. Последнее следует из совпадения максимумов в спектрах модифицированных НА и графита.

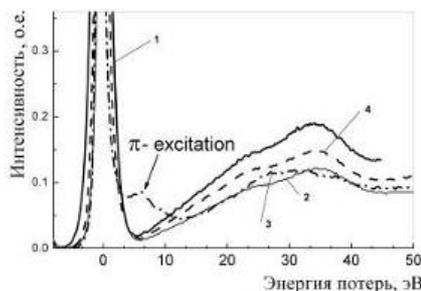


Рис. 4. Спектр ХПЭЭ исходного (1) и восстановленного (2) НА, графита (3) и природного алмаза (4)

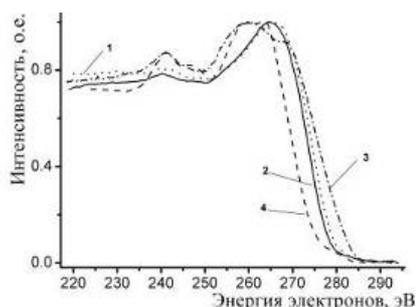


Рис. 5. Оже-спектр исходного (1) и восстановленного (2) НА, графита (3) и природного алмаза (4)

Также не проявился в НА sp^2 -углерод в виде графита и в спектре ЯМР- ^{13}C , но на пике углерода находится плечо при 43,5-47 м. д., которое может обуславливаться наличием углерода, связанного с кислородом. Действительно, на поверхности НА методом ИК-спектроскопии регистрируются кислородсодержащие группы, в состав которых входит углерод в различных гибридованных состояниях.

В спектрах КР от изученных НА (рис. 6) наряду с хорошо выраженным пиком 1332 см^{-1} sp^3 -углерода (алмазная фаза) проявляется пик 1640 см^{-1} . Последний пик обычно относят к графитовой фазе, однако более вероятно, что это проявляется сорбированная вода и/или углерод, связанный с кислородсодержащими поверхностными функциональными группами (карбонильными, карбоксильными, ангидридными и др.).

Такое предположение обуславливается тем, что С=О группа в спектрах КР органических соединений проявляется при частотах $> 1600\text{ см}^{-1}$ [9]. Кроме того, относительная интенсивность этого пика значительно уменьшается при восстановлении поверхности НА водородом (спектры 1 и 2 на рис. 6).

На поверхности частиц НА после промышленной химической очистки содержатся различные функциональные группы и сорбированные вещества. В зависимости от условий дальнейшей обработки НА наряду с десорбцией сорбированных веществ наблюдается разложение, обмен, восстановление этих групп и другие реакции. Такие изменения элементного состава НА при некоторых видах обработки (см. табл. 2) согласуются с результатами ИК-спектральных исследований функционального покрова поверхности обработанного НА. Высокое содержание кислорода в исходных и окисленных воздухом НА согласуется с отношением $S_{\text{пов.}}/S_{\text{общ.}}$ и количеством функциональных групп, которое может находиться на поверхности частиц НА.

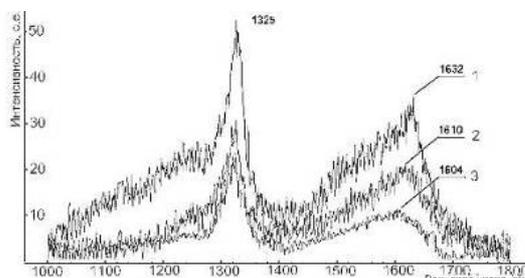


Рис. 6. спектры КР НА: 1 – исходный, 2 – окисленный; 3 – восстановленный

Отметим, что в исходных изучаемых образцах НА (см. табл. 2) и исследованных ранее (из Снежинска, Бийска) содержание азота существенно различается, тогда как после окислительной и восстановительной обработки практически одинаково. Так, в исходном НА из Снежинска содержание азота составляло 2,3 масс. %, после обработки воздухом или водородом – соответственно 2,9 и 2,4 масс. %. Вероятнее всего в НА азот находится в виде азотсодержащих функциональных групп либо входит в состав примесных центров кристаллического алмазного ядра (как и в алмазах других типов). При газофазной обработке удаляется именно азот функциональных групп, а в ядре частицы НА остаются.

Этот вывод подтверждают данные РФЭС. Действительно, пик N 1s в спектре РФЭС исходного НА представлен двумя существенно различающимися энергией компонентами: 399,3 и 402,5 эВ. При этом последняя компонента исчезает после восстановительной обработки. Пик 399,3 эВ с высокой вероятностью можно отнести к азоту в объеме частицы НА.

Еще одним подтверждением того, что азот равномерно распределен по объему частиц НА, стал эксперимент по ступенчатому окислению НА (с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся продуктов окисления – CO₂ и N₂), в котором было зафиксировано симбатное выделение диоксида углерода и азота. Этот результат согласуется данными элементного анализа и приведенными в [5, 7] и доказывает его равномерное распределение по объему частицы НА.

Известно, что НА обладают парамагнитными свойствами. в целях выяснения природы и локализации парамагнитных центров были зарегистрированы спектры ЭПР ряда образцов НА, обработанных и модифицированных в разных условиях (рис. 7).

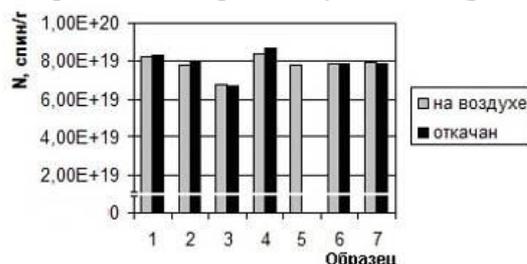


Рис. 7. Сравнительная диаграмма концентрации парамагнитных центров в НА: 1 – исходный; 2 – окисленный; 3 – n-C16H33-НА; 4 – восстановленный; 5 – хлорированный; 6 – карбоксилированный; 7 – n-C6 H13-НА

Согласно приведенным в литературе данным о поверхностной локализации парамагнитных центров в НА мы предполагали, что кислород воздуха существенно влияет на формирование сигнала ЭПР образцов. В этой связи спектры регистрировали как после вакуумирования образцов НА, так и после вскрытия ампул и выдерживания образцов на воздухе. Для всех образцов НА вид спектров был одинаковый, g-фактор составлял $2,0021 \pm 0,0001$, а концентрация спинов практически не зависела от условий обработки (рис. 7).

Полученные данные свидетельствуют о том, что химическое модифицирование, как и кислород воздуха, не влияет на концентрацию парамагнитных центров. Исходя из среднего размера первичных частиц НА, плотности алмазного ядра и средней концентрации спинов в исследованных образцах, было определено, что количество спинов в одной частице составляет около 10 спин/частица.

Лоренцева форма линии ЭПР спектра и отсутствие зависимости парамагнитных свойств от способа обработки поверхности позволяют предположить, что парамагнетизм НА обусловлен структурными дефектами ядра наноалмазной частицы («разорванные» C–C связи, азотные примесные центры) и не связан с поверхностными центрами. Аналогичные данные приводятся в литературе относительно НА детонационного синтеза и природных алмазов. Этот факт, а также значение g-фактора, указывают на внутрикристаллическую локализацию формирующегося в НА ЭПР-сигнала.

Таким образом, модель частицы химически модифицированного детонационного НА включает алмазное ядро диаметром ≤ 3 нм, в котором более или менее равномерно распределены примесные атомы азота и парамагнитные центры (10 спин/частица), слой с нарушенной алмазной структурой (толщиной около 1 нм) и покров из функциональных групп.

Литература

1. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – СПб: изд-во СПбТУ, 2003. – 344 с.
2. Diamond nanocluster structure / A. E. Alexensky, M. V. Baidakova, A. Ya. Vul, V. L. Siclitskii // Phys. Sol. State. – 1999. – 41, N 4. – P. 668–672.

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. Верещагин 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.