

Формирование энергетического состояния и адсорбционной способности поверхности наноалмазных порошков при их изготовлении

© Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Г.А. Базалий, Н.А. Олейник, Е.В. Ищенко*, В.Л. Гвяздовская

Институт сверхтвердых материалов Национальной академии наук Украины,
04074 Киев, Украина

* Киевский государственный университет им. Т. Шевченко,
Киев, Украина

Представлены новые результаты исследований энергетического состояния и адсорбционной способности поверхности наноалмазных порошков.

Многочисленные разработки технологий получения порошков ультрадисперсных алмазов (УДА), определение областей применения этого уникального материала обусловили необходимость всестороннего исследования свойств его поверхности. Особый интерес представляет алмазно-углеродный продукт, получаемый на первой стадии комплексной технологии изготовления продукции наноалмазных порошков, разработанной в Институте сверхтвердых материалов НАН Украины [1].

Настоящая работа продолжает начатое в [1] изучение поверхностных свойств наноалмазных порошков на различных этапах их получения и обработки [2]. Впервые проведен анализ адсорбционной способности, энергетического состояния и химического состава функциональных групп поверхности исходного продукта синтеза, алмазно-углеродного материала и наноалмазных порошков. Исследования проведены на продукте синтеза (ПС) фирмы „АЛИТ“ (Украина), полученном детонацией взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом [3].

1. Методика исследования

Образцы для исследования были получены последовательным извлечением УДА из продукта его синтеза. Образец 1 представляет собой исходный ПС. Образец 2 (УДАГ) — алмазно-углеродный продукт, полученный путем обработки ПС раствором соляной кислоты. Образец 3 (АСУДО) — порошок УДА, полученный последовательной обработкой смесью серной и хромовой кислот, раствором гидроксида натрия, смесью соляной и азотной кислот при температуре кипения реагирующих масс. Образец 4 (АСУДЧ) — порошок УДА после глубокой очистки электрохимическим методом в 1Н растворе HCl [4]. Отмывка осадков после обработки производилась дистиллированной водой при температуре кипения, сушка — при 100°C.

Определялись следующие физико-химические характеристики поверхности наноалмазных порошков: удельная поверхность (S), адсорбционный потенциал (A), удельный адсорбционный потенциал (A^1).

Адсорбционно-структурные характеристики и параметры, характеризующие энергетическое состояние поверхности образцов, рассчитаны по изотермам методом низкотемпературной адсорбции азота (метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ)) на приборе „Акусорб–2100“ [5]. Степень энергетической неоднородности поверхности (распределение адсорбционного потенциала) определялась по изотерме адсорбции во всем интервале относительных давлений. Величины адсорбционного потенциала A , удельного адсорбционного потенциала A^1 рассчитывались по диаграмме распределения адсорбционного потенциала по методу, описанному в [6].

Химический состав групп, адсорбированных на поверхности порошков, определялся путем сравнения спектров термодесорбции. Спектры получали на масс-спектрометре МИ 1201 в интервале температур 20–600°C.

2. Обсуждение результатов

Адсорбционно-структурные характеристики образцов наноалмазных порошков, являющиеся следствием используемых методов химической очистки, приведены на рис. 1.

Как следует из рис. 1, в процессе последовательного извлечения порошков УДА уменьшается удельная поверхность порошков. Снижение величины удельной поверхности происходит в первую очередь из-за уменьшения массовой доли неалмазных форм углерода и возможного взаимодействия поверхности частиц с реагентом. Глубокая очистка несколько увеличивает величину удельной поверхности за счет удаления примесей, адсорбированных на поверхности. Значение адсорбционного потенциала у ПС меньше, чем у УДАГ в 3 раза, что, вероятно, связано с удалением основной массы металлических примесей и активацией поверхности. Величина удельной поверхности УДАГ несколько ниже, чем АСУДО. Глубокая очистка алмазных порошков приводит к некоторому увеличению удельной поверхности АСУДЧ за счет очистки поверхности порошков активными атомарным кислородом и ионом ClO^- . Адсорбционный потенциал АСУДЧ выше,

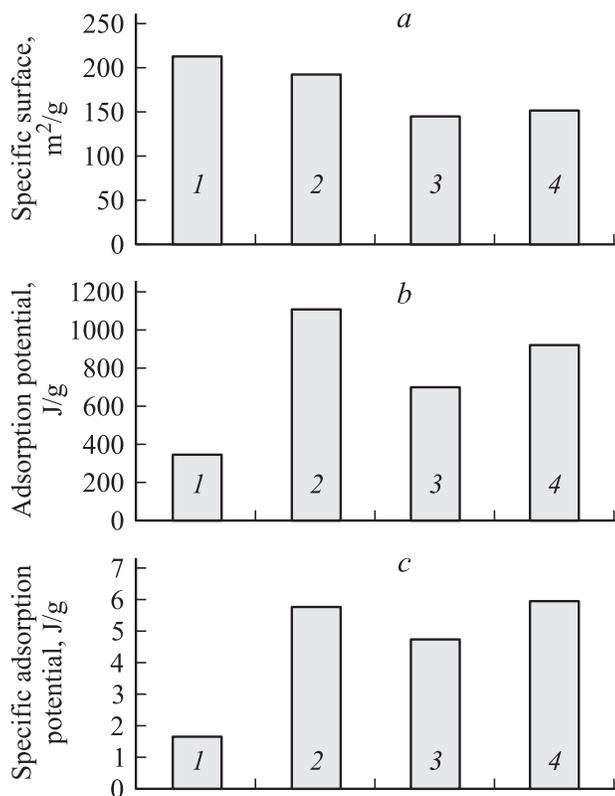


Рис. 1. Адсорбционно-структурные характеристики наноалмазных дисперсий. *a* — удельная поверхность, *b* — адсорбционный потенциал, *c* — удельный адсорбционный потенциал.

чем АСУДО в 1.3 раза. Изменения удельного адсорбционного потенциала аналогичны изменениям адсорбционного потенциала. Влияние химического воздействия на энергетическое состояние поверхности отображается на распределении адсорбционного потенциала. После химического воздействия интервал этого распределения охватывает широкий диапазон энергий. В этом случае можно считать гомогенным распределение энергетически активных центров на поверхности порошков (если же на диаграмме наблюдаются один-два энергетических максимума, имеет место гетерогенное распределение). На поверхности порошка АСУДО энергетически активные центры распределены более однородно по сравнению с исходным ПС. Соотношение интенсивности максимального и минимального пиков энергии продукта синтеза равно 33, для УДАГ — 3.2. После удаления неалмазных форм углерода распределение адсорбционного потенциала несколько смещается в область меньших энергий, а его гомогенность уменьшается (соотношение интенсивности максимального и минимального пиков равно 8.9). Применение глубокой очистки приводит к аналогичному виду распределения. При этом увеличивается гомогенность распределения энергии по поверхности, расширяется диапазон энергий (соотношение интенсивности максимального и минимального пиков равно 5.8).

Химический состав групп, адсорбированных на поверхности исследуемых образцов, определялся путем сопоставления интенсивности спектров термодесорбции (рис. 2).

Было установлено, что с поверхности УДАГ десорбируются: пары воды, соляной кислоты, хлор и кислород в атомарной и молекулярной формах. С поверхности алмазных порошков АСУДО и АСУДЧ в основном десорбируются: пары воды, атомарный и молекулярный кислород. На рис. 2, *a* приведены термосорбционные спектры воды, полученные на УДАГ (1), алмазах марки АСУДО (2) и АСУДЧ (3). В области температур 25–150°C удаляются пары воды, адсорбция которых произошла по физическому механизму. После удаления неалмазных форм углерода наблюдается уменьшение интенсивности десорбции физически адсорбированной воды в 9.6 раза. Глубокая очистка приводит к увеличению интенсивности пика десорбции воды в 4.4 раза по сравнению с АСУДО.

Таким образом, увеличение интенсивности десорбции H_2O с поверхности алмазов марки АСУДЧ в 1.6 раза в интервале температур 50–100°C по сравнению с алмазами АСУДО подтверждает формирование гидрофильной поверхности УДА при электрохимической обработке. На рис. 2, *b* приведены термодесорбционные кривые паров соляной кислоты и хлора с поверхности УДАГ. Из рисунка следует, что УДАГ активно адсор-

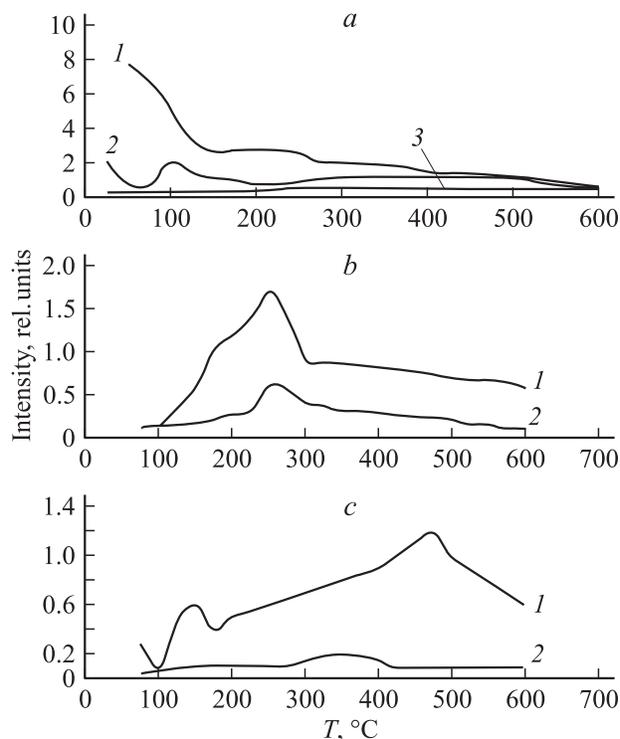


Рис. 2. Термодесорбционные спектры поверхности наноалмазных дисперсий. *a* — паров воды на УДАГ (1), АСУДЧ (2), АСУДО (3); *b* — паров соляной кислоты (1) и хлора (2) на УДАГ; *c* — атомарного (1) и молекулярного кислорода (2) на УДАГ.

бирует пары соляной кислоты и хлора. Максимум их десорбции наблюдается при 250°C. Появление пика десорбции хлора, по-видимому, связано с диссоциацией паров соляной кислоты.

На рис. 2, с приведены термодесорбционные спектры атомарного и молекулярного кислорода с поверхности УДАГ. Как следует из рисунка, количество атомарного кислорода значительно больше, чем молекулярного. Полученные данные свидетельствуют о том, что алмазграфитовый продукт является активным адсорбентом хлора и паров соляной кислоты и может быть применен для окислительного катализа благодаря наличию на нем атомарного кислорода.

Критериями оценки при выборе областей применения товарной продукции наноалмазных порошков являются энергетические характеристики поверхности (адсорбционный потенциал и его распределение, удельный адсорбционный потенциал) и гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности [1]. Энергетическая гомогенность поверхности наноалмазных дисперсий создает высокие адгезионные свойства, позволяющие улучшить процессы спекания поликристаллов, получить качественные мелкозернистые композиционные электрохимические покрытия и т.д. Гидрофильность поверхности наноалмазов в свою очередь способствует уменьшению степени агрегативной неустойчивости, что позволяет применять их при изготовлении полировальных суспензий и электролитов для получения композиционных покрытий. В связи с этим энергетическая гомогенность в сочетании с гидрофобностью поверхности ультрадисперсных порошков являются необходимым фактором при создании поликристаллов, композиционных материалов на органической связке (герметики, резина и т.д.), паст. Энергетическая гомогенность в сочетании с гидрофильностью поверхности необходимы при изготовлении наноалмазных водных суспензий, применяемых для полирования, и электролитов для композиционных электрохимических покрытий. Энергетическая гетерогенность в сочетании с гидрофильностью поверхности необходимы при получении адсорбентов специального назначения.

УДАГ может быть использован как технический адсорбент для хлорного производства, а также является перспективным материалом для дальнейшего использования модифицированных его производных в качестве катализаторов.

В зависимости от требований, предъявляемых при изготовлении тех или иных видов продукции, разработано три вида материалов:

- 1) порошки алмазные ультрадисперсные марок АСУДО, АСУДЧ, ТУ У 28.5-05417377-094-2003;
- 2) суспензии алмазные водные на основе АСУДО, АСУДЧ, ТУ У 88.090.052-01;
- 3) продукт алмазграфитовый ультрадисперсный УДАГ, ТУ У 88.090.051-01.

3. Заключение

В Украине разработана гибкая технология получения наноалмазных порошков, гарантирующая заданный уровень физико-химических характеристик их поверхности. Разработанные марки порошков АСУДО, АСУДЧ предназначены для получения поликристаллических материалов, адсорбентов специального назначения, а также для изготовления суспензий и паст, композиционных материалов и покрытий.

Впервые обоснована возможность применения УДАГ для окислительного катализа и адсорбентов хлорного производства.

Список литературы

- [1] Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Г.А. Базалий, Н.А. Олейник, В.Л. Гвяздовская, В.С. Шамраева. Сверхтвердые материалы 6, 28 (2002).
- [2] Г.П. Богатырева, М.Н. Волошин, М.А. Маринич, В.С. Гаврилова. Сверхтвердые материалы 6, 42 (1999).
- [3] В.И. Падалко, Г.П. Богатырева, М.Н. Волошин. Инструментальный світ 4/5, 39 (1999).
- [4] М.В. Новіков, Г.П. Богатирьова, М.А. Марініч, Г.А. Базалій. Пат. 36551А (Україна). Опубл. 16.04.2001. Бюл. № 3.
- [5] Г.П. Богатырева. Сверхтвердые материалы 4, 27 (1989).
- [6] Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств СТМ / Под ред. Г.П. Богатыревой. ИСМ, Киев (1992). 40 с.