

06
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия наноалмазов, полученных измельчением и детонационным синтезом

© П.П. Шарин,¹ А.В. Сивцева,¹ В.И. Попов²

¹ Институт физико-технических проблем Севера им. Ларионова при ФИЦ ЯНЦ СО РАН, 677980 Якутск, Россия

² Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, 677980 Якутск, Россия
e-mail: psharin1960@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 июня 2020 г.

В окончательной редакции 18 августа 2020 г.

Принято к публикации 24 августа 2020 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы исходный состав и химическое состояние первичных частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и детонационного синтеза. Показано, что первичные частицы обоих нанопорошков содержат в основном атомы углерода и кислорода. Сигналы в фотоэлектронном спектре от атомов азота, серы, хлора и металлов не превышают уровень шумов. Установлено, что в первичных частицах нанопорошка детонационного синтеза и нанопорошка, полученного измельчением природного алмаза, доли атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации составляют ~ 46.5 и $\sim 67.8\%$, sp^2 -гибридизации — ~ 26.8 и $\sim 17.4\%$ и в составе кислородсодержащих функциональных групп — ~ 26.7 и $\sim 14.7\%$ соответственно.

Ключевые слова: измельчение природного алмаза, метод РФЭС, элементный состав и химическое состояние поверхности наноалмазов, функциональные группы наноалмазов.

DOI: 10.21883/JTF.2021.02.50364.203-20

Введение

В работах [1,2] путем мокрого механического измельчения получен нанодисперсный порошок природного алмаза (ПНА), изучены и проанализированы особенности морфологических характеристик и структурного состояния его первичных частиц. Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния и рамановской спектроскопии установлено, что в отличие от нанопорошка детонационного синтеза (ДНА), состоящего в основном из близких по своим размерам частиц сферических форм, нанопорошок ПНА состоит из частиц, имеющих преимущественно пластинчатую форму и более широкий разброс по размерам. Атомная структура же первичных частиц, полученных измельчением природных алмазов, аналогична строению частиц ДНА, т.е. каждая частица нанопорошка ПНА так же, как и частицы ДНА, состоит из монокристаллического алмазного ядра, окруженного оболочкой со сложной структурой, содержащей в основном неалмазные формы углерода с sp^2 -гибридизацией и примеси.

Согласно общепринятой модели, первичные частицы нанопорошков алмаза представляют собой надмолекулы, в которых монокристаллическое алмазное ядро, наряду с атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, окружено химически связанными с ними функциональными группами, являющимися их неотъемлемой частью [3–6]. Установлено, что химический состав и содержание

функциональных групп зависят от метода и условий синтеза наноалмазов, а также способов их очистки от неалмазных примесей [3–6]. В связи с этим представляет интерес изучение состава и химического состояния первичных частиц нанопорошка, полученного измельчением природного алмазного сырья.

Цель настоящей работы — изучение и сравнительный анализ состава и химического состояния исходных (немодифицированных) частиц нанопорошков, полученных измельчением природных алмазов и детонационным синтезом, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

1. Метод и объекты исследований

Метод РФЭС, наряду с рентгеноструктурным фазовым анализом и рамановской спектроскопией, является наиболее информативным методом для изучения химического и фазового составов нанообъектов, сочетающим высокую чувствительность с пространственным разрешением. Сдвиги и форма линий в фотоэлектронных спектрах, обусловленные валентностью и химической связью атомов, обеспечивают использование РФЭС не только для определения элементного состава, но, главным образом, для изучения химических связей наноструктурных материалов [5–7]. В наших экспериментах измерения проводились на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия) с использованием полусферического анализатора PNOIBOS-150-MCD-9 и рентге-

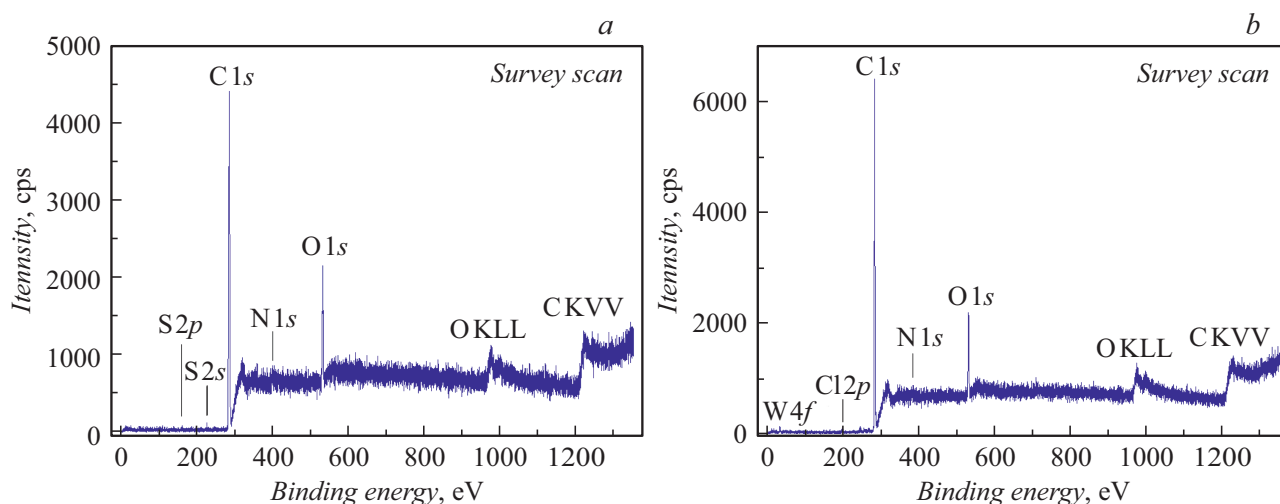


Рис. 1. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов частиц нанопорошков ДНА (а) и ПНА (б).

новского монохроматора FOCUS-500 (излучение AlK_{α} , $h\nu = 1486.74$ eV, 200 W). Шкала энергий связи (E_{bind}) была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней $Au4f_{7/2}$ (84.00 eV) и $Cu2p_{3/2}$ (932.67 eV).

Исследовались несколько образцов из одной партии нанопорошков природного алмаза со средними размерами первичных частиц и удельной поверхностью равными соответственно ~ 24.0 nm и ~ 33.4 m²/g. Нанопорошок ПНА был получен мокрым измельчением при помощи вибрационной мельницы, в которой мелющими элементами служили стальные шарики [1,2]. В качестве исходного сырья использовалась фракция (-40 μ m) микропорошка природного алмаза. Для очистки нанопорошка ПНА от металлических и других неалмазных примесей, образующихся в процессе мокрого измельчения алмазного сырья, проводили его последовательную обработку в кипящих растворах кислот HNO_3 с H_2SO_4 и HNO_3 с HCl при температуре $150^\circ C$ в течение 2.5 h в каждой смеси. Затем нанопорошок ПНА обрабатывали 1%-ным водным раствором едкого натрия при температуре $23^\circ C$ в течение 1.5 h с последующей многократной промывкой дистиллированной водой.

Для сравнения химического состава и состояния первичных частиц ПНА также исследовались образцы нанопорошка ДНА марки УДА-С-ГО (производство ФНПЦ „Алтай“, г.Бийск) со средним размером первичных частиц ~ 5.6 nm и удельной поверхностью ~ 338.6 m²/g. Согласно информации, полученной от производителя, данная марка нанопорошка после химической очистки от неалмазных примесей была подвергнута глубокой доочистке с использованием ионообменных и мембранных технологий [8]. Для проведения измерений образцы исследуемых нанопорошков ПНА и ДНА наносились на двусторонний медный проводящий скотч 3М (США).

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены обзорные фотоэлектронные спектры образцов нанопорошков ДНА (рис. 1,а) и ПНА (рис. 1,б), позволяющие получить общую картину химического состава наноалмазов и наличия остаточных примесей или загрязнений. Обзорные спектры записывались при энергии пропускания анализатора 50 eV, отдельные спектральные районы — 20 eV. Как видно из рис. 1, в спектрах обоих нанопорошков ДНА и ПНА четко проявляются интенсивные линии, характерные для углерода ($C1s$ и $C KVV$) и кислорода ($O1s$ и $O KLL$). Кроме указанных линий, в образце нанопорошка ДНА наблюдаются слабые, практически на уровне шумов, пики азота ($N1s$) и серы ($S2s$ и $S2p$). Согласно литературным источникам (см., например, [3,9]), частицы ДНА, помимо атомов углерода и кислорода, обычно содержат также заметные количества азота (от 2 до 8%). Низкое содержание азота в наших образцах ДНА — на уровне фонового содержания — может быть объяснено тем, что нанопорошок ДНА марки УДА-С-ГО после химической очистки был подвергнут глубокой доочистке с использованием ионообменных и мембранных технологий, в результате которой, видимо, атомы азота, входящие в состав сорбированных молекул и функциональных групп, практически удалены с наночастиц. В образце частиц нанопорошка ПНА дополнительно зарегистрированы слабые линии от металлических примесей: вольфрама ($W4f$) и хлора ($Cl2p$). Других химических элементов, которые могут присутствовать в виде примесей, в частицах нанопорошков в пределах чувствительности метода РФЭС не обнаружено.

В табл. 1 приведены результаты измерений относительного содержания основных элементов — атомов углерода и кислорода, а также отношение их атомных концентраций в образцах нанопорошков ДНА и ПНА. Относительное содержание элементов на поверхности

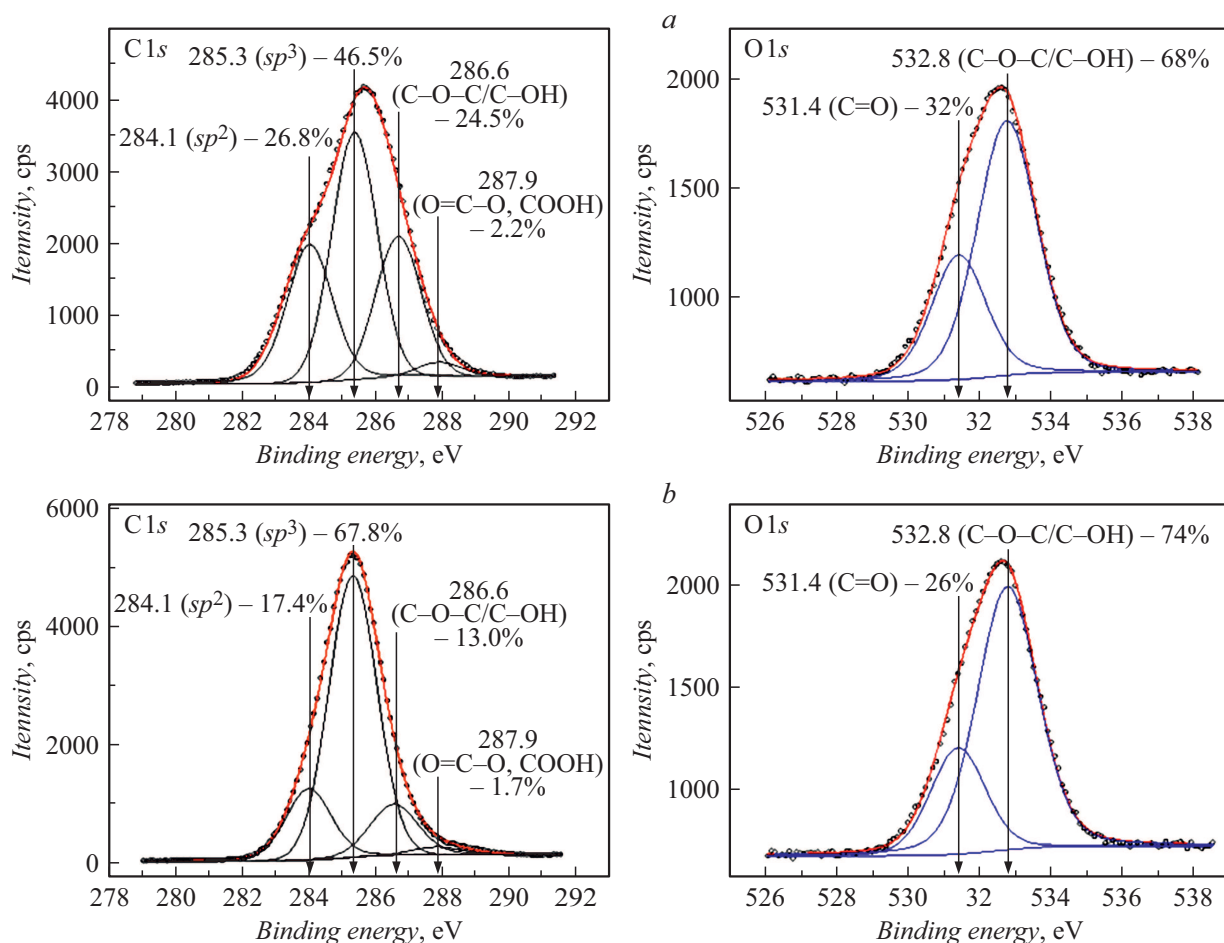


Рис. 2. Основные линии углерода C1s и кислорода O1s в фотоэлектронном спектре для образцов нанопорошка ДНА (a) и ПНА (b).

Таблица 1. Относительное содержание углерода и кислорода в образцах частиц ДНА и ПНА и их атомные отношения

Образец нанопорошка	C	O	O/C
ДНА	90.6	9.4	~ 0.10
ПНА	90.8	9.2	~ 0.10

образцов нанопорошков и их атомные отношения определялись по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [10]. Как следует из табл. 1, отношение количества атомов кислорода к количеству атомов углерода для частиц нанопорошков ПНА и ДНА приблизительно одинаковое.

Для детального анализа основные линии углерода C1s и кислорода O1s были разложены на отдельные спектральные компоненты с помощью свободно распространяемой программы XPSpeak 4.1 [10]. На рис. 2 приведены линии C1s и O1s в фотоэлектронном спектре для образцов нанопорошка ДНА (рис. 2, a) и ПНА

(рис. 2, b). Как видно из рис. 2, контур линии углерода C1s образца ДНА имеет слегка асимметричную форму с шириной на полувысоте (FWHM) ~ 3.07 eV и относительно меньшую интенсивность по сравнению с формой контура и интенсивностью линии образца ПНА, имеющей ширину на полувысоте (FWHM) ~ 2.07 eV. Из анализа значений энергии связи отдельных компонент в спектрах линий C1s обоих образцов ДНА и ПНА можно заключить, что наиболее интенсивные пики со значениями энергии связи 285.3 ± 0.2 eV соответствуют sp^3 -гибридизированному углероду, образующему алмазную кристаллическую решетку [6,9,11–13]. Значения энергий связи пиков, равные 284.1 ± 0.1 eV, характерны для атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации (как в графите или фуллеренах) [6,9,11–13]. Пики с энергиями связи 286.6 eV соответствуют атомам углерода в составе гидроксильных и эфирных групп (C–OH, C–O–C) [11–13]. Наименее интенсивные пики с энергиями связи 287.9 ± 0.3 eV характеризуют состояние атомов углерода в составе карбоксильных групп (O=C–O, COOH). Из представленных данных можно определить вклад каждого состояния атомов углерода в общий спектр линии C1s и соотношение sp^2/sp^3 для

Таблица 2. Вклад состояний углерода в суммарный спектр C1s (%) в образцах нанопорошков ДНА и ПНА

Образец нанопорошка	sp^2 , %	sp^3 , %	C–O–C/C–OH, %	COOH–, %	sp^2/sp^3
ДНА	26.8	46.5	24.5	2.2	~ 0.58
ПНА	17.4	67.8	13.0	1.7	~ 0.26

измеренных образцов нанопорошков ДНА и ПНА. Эти значения представлены в табл. 2. Как следует из табл. 2, в образцах частиц нанопорошка ДНА около 46.5% атомов углерода от их общего количества находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, тогда как ~ 26.8% атомов соответствуют состоянию углерода с sp^2 -гибридизацией, а остальные атомы углерода находятся в составе гидроксильных (или эфирных) ~ 24.5% и карбоксильных ~ 2.2% групп (рис. 2, а). В отличие от первичных частиц ДНА в образцах нанопорошка ПНА значительная часть атомов углерода (67.8% от их общего количества) находится в состоянии sp^3 -гибридизации, атомам углерода в состоянии sp^2 -гибридизации соответствует ~ 17.4%, а остальные атомы углерода пребывают в составе гидроксильных (или эфирных) ~ 13.0% и карбоксильных групп ~ 1.7% (рис. 2, б).

На рис. 2 приведены основные линии кислорода O1s в образцах ДНА (рис. 2, а) и ПНА (рис. 2, б). Контуры линий кислорода O1s образцов ДНА и ПНА имеют почти одинаковые интенсивность и формы с шириной на полувысоте (FWHM) соответственно ~ 2.5 и 2.57 eV. Видно, что в спектрах обоих образцов присутствуют различные кислородсодержащие функциональные группы. Согласно литературным данным (см. например, [9,11,12]), в интервале значений энергии связи 531.3–531.6 eV лежат пики кислорода в составе карбонильных или карбоксильных групп, тогда как значения энергии связи выше 532.7 eV характерны для линий кислорода в составе гидроксильных и сложноэфирных групп.

Заключение

Таким образом, результаты исследования методом РФЭС показывают, что первичные частицы нанопорошков ПНА состоят в основном из атомов углерода (90.8%) и кислорода (9.2%), остальные элементы (N, W, Cl) проявляются на уровне следовых количеств. Частицы ДНА имеют практически идентичный с ПНА элементный состав: 90.6% атомов углерода, 9.4% атомов кислорода, другие элементы, включая атомы N и S, не поддаются количественной оценке из-за слабой интенсивности сигнала, не превышающего уровень шума. Низкое содержание азота в образцах частиц ДНА может быть объяснено глубокой доочисткой исходного нанопорошка марки УДА-С-ГО, в результате которой с нано-

частиц практически удалены сорбированные молекулы азота и азотсодержащие соединения.

В отличие от первичных частиц детонационного синтеза, где доля общая атомов углерода в состояниях sp^3 -, sp^2 -гибридизации и в составе функциональных групп C–O–C/C–OH, C=O и HO–C=O составляют соответственно ~ 46.5, ~ 26.8, и ~ 26.7%, в частицах нанопорошка, полученного измельчением природного алмаза, преобладают атомы углерода в состоянии sp^3 -гибридизации (~ 67.8%). В них общая доля атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации не превышает ~ 17.4% и в составе кислородсодержащих функциональных групп ~ 14.7% соответственно.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] П.П. Шарин, А.В. Сивцева, В.И. Попов. Письма в ЖТФ, **46** (3), 46 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.03.48993.18045
- [2] П.П. Шарин, А.В. Сивцева, С.П. Яковлева, М.М. Копырин, С.А. Кузьмин, В.И. Попов, Л.А. Никифоров. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные материалы, **4**, 55 (2019). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-55-67
- [3] И.И. Кулакова. ФТТ, **46** (4), 621 (2004).
- [4] V.I. Korepanov, H. Hamaguchi, E. Osawa, V. Ermolenkov, I.K. Lednev, B.J.M. Etzold, O. Levinson, B. Zousman, C.P. Epperla, H.-C. Chang. Carbon, **121**, 322 (2017). DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.012
- [5] А.Л. Верещагин. *Свойства детонационных наноалмазов* (Изд-во Алтайского гос. тех. ун-та, Бийск, 2005)
- [6] S. Stehlik, M. Varga, M. Ledinsky, V. Jrashek, A. Artemenko, H. Kozak, L. Ondic, V. Skakalova, G. Argentero, T. Pennycook, J. Meyer, A. Fejfar, A. Kromka, B. Rezek J. Phys. Chem., **119**, 27708 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05259
- [7] Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Суродин, Р.Н. Крюков. *Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС. Учебно-методическое пособие* (Изд-во Нижегородского гос. ун-та, Нижний Новгород, 2013)
- [8] <http://www.frpc.secna.ru/uda/propert.php> Технология глубокой очистки УДА.
- [9] А.Е. Алексенский, В.Ю. Осипов, А.Я. Вуль, Б.Я. Бер, А.Б. Смирнов. ФТТ, **43** (1), 140 (2001).
- [10] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://xpspeak.software.informer.com/4.1>
- [11] C. Fang, Yu. Zhang, W. Shen, Sh. Sun, Zh. Zhang, L. Xue, X. Jia. Cryst. Eng. Comm., **19**, 5727 (2017).
- [12] M. Qi, J. Xiao, Y. Cheng, Zh. Wang, A. Jiang, Y. Guo, Z. Tao. AIP Advances, **7**, 085012 (2017).
- [13] А.В. Швидченко, А.Н. Жуков, А.Т. Дидейкин, М.В. Байдакова, М.С. Шестаков, В.В. Шнитов, А.Я. Вуль. Коллоид журн., **78** (2), 218 (2016). DOI: 10.7868/S0023291216020142