

03:05

Десорбция примесей при нагреве детонационного наноалмаза

© Д.Г. Богданов, С.В. Макаров, В.А. Плотников

Алтайский государственный университет, Барнаул
E-mail: plotnikov@phys.asu.ru

Поступило в Редакцию 30 июня 2011 г.

В окончательной редакции 30 сентября 2011 г.

Анализируется молекулярный состав летучих соединений примесной подсистемы детонационного наноалмаза. Показано, что основными летучими примесями являются вода, водород, азот, метан, углекислый газ, диоксид серы. В ходе отжига концентрация летучих соединений существенно уменьшается. Уменьшение массы образца может достигать 20% и сопровождаться эндо- и экзотермическими эффектами.

В детонационном наноалмазе помимо углерода обнаружено значительное количество примесных гетероатомов, содержание которых зависит от условий синтеза наноалмазов, их очистки и последующей обработки. В среднем наноалмаз состоит на 80–88 wt.% из углерода, который в основном находится в алмазной фазе. Имеются также кислород (10 wt.% и выше), водород (0.5–1.5 wt.%), азот (2–3 wt.%) и несгораемый остаток (0.5–8.0 wt.%), который может состоять из оксидов, карбидов и солей различных элементов, таких как Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb и т.д. [1].

На поверхности частиц детонационного наноалмаза могут присутствовать различные молекулярные группы, наличие которых связано с особенностями технологии получения [2]. Например, наноалмаз адсорбирует молекулярные комплексы сильных кислот, которыми обрабатывают исходный порошок. В этой связи не исключается присутствие кислотных остатков, содержащих серу, которая замещает удаляемые с поверхности наночастицы атомы примеси.

Считается, что кислород, азот и водород входят в состав трудноудаляемых летучих примесей. Часть этих атомов обязательно находится в составе функциональных поверхностных групп, и они являются неотъемлемой частью наноалмазов. Функциональные группы можно

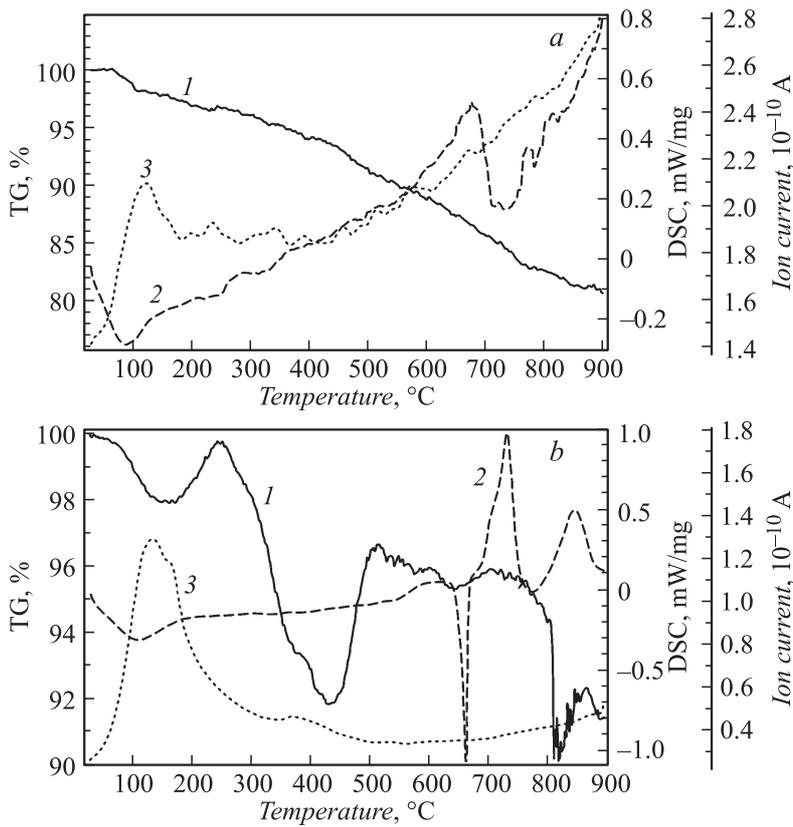
разрушить, обменять на другие, но они всегда присутствуют на поверхности наноалмаза. Фактически детонационный наноалмаз различных производителей имеет существенно индивидуальный набор примесей, что приводит к невоспроизводимости его свойств [2].

В связи с наличием примесной подсистемы детонационного наноалмаза, представляющей собой поверхностный сложно организованный слой примесных атомов и молекулярных комплексов, окружающих алмазное ядро [3], практическое применение его встречает трудности, обусловленные комплексным характером влияния адсорбированных элементов на процессы взаимодействия наночастиц друг с другом, а также с молекулярными комплексами других веществ. Сложный (неконтролируемый) состав адсорбированных молекулярных комплексов не позволяет получить высокие адгезионные свойства по границам нанокристаллов при получении спеканием поликристаллического наноалмазного или композиционного материалов [4]. По данным работы [5], почти каждый атом углерода на поверхности алмазного ядра связан с примесными атомами, компенсирующими ковалентные связи углерода. Таким образом, исследование процессов десорбции адсорбированных наночастицами алмаза примесных атомов и молекулярных комплексов является актуальной задачей, решение которой позволяет установить закономерности эволюции примесной подсистемы и возможности целенаправленного внешнего воздействия.

Детонационный наноалмаз, произведенный ФНПЦ „Алтай“ по ТУ 84-112-87, состоит из наночастиц размером около 4 nm, склонных к агрегации и образованию цепочечных структур: первичных, более прочных, размером 1–5 μm и вторичных, менее прочных, размером до 200 μm [1].

Образцы были подготовлены путем прессования таблеток диаметром 5 mm и толщиной около 1–2 mm на гидравлическом прессе усилием 1500 kg. Исследование кинетики десорбции проводили в Материаловедческом центре при Томском государственном университете на установке термического анализа Luxx 409, совмещенной с масс-спектрометром Aelos 403 производства фирмы Netzsch (Германия). Термическое воздействие осуществлялось путем нагрева образца до 900–950 °C в атмосфере аргона со скоростью около 10 K/min.

На рисунке представлены зависимости изменения массы образца, теплосодержания и ионного тока для $m/z = 17$, полученных при нагреве образцов наноалмаза исходной массы 7.1 mg и образцов шихты,



Изменение массы (1), теплосодержания (2) и ионного тока (3) в ходе нагрева образцов наноалмаза до 950°C: *a* — образец исходного детонационного наноалмаза; *b* — образец из шихты детонационный алмаз — 30 wt.% алюминия.

представляющей собой смесь порошков детонационного алмаза и алюминия. Здесь m — масса, а z — заряд иона. Как следует из рисунка, *a*, с момента начала нагрева наблюдается заметный эндотермический эффект с максимальным поглощением тепла при температуре 87°C. Этому эффекту соответствует уменьшение массы образца примерно на 2 wt.%. При дальнейшем нагреве наблюдается значительное монотонное уменьшение массы величиной до 20 wt.%. Такому монотонному

Таблица 1. Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов исходного порошка детонационного наноалмаза

m/Z	Элемент или молекулярный остаток	Температурный интервал, °С
2	H ₂	680–900
16	O, CH ₄	180–320 530–780
17	HO	40–200
18	H ₂ O	40–200 840–870
28	N ₂ или CO	690–820
36	Возможно H ₂ S	До 480
44	CO ₂	500–820
64	SO ₂	200–580

изменению массы образца соответствует хорошо выраженный немонотонный характер изменения теплосодержания. В интервале 530–700°С наблюдается экзотермический эффект с максимумом при 675°С. При нагреве выше 700°С и вплоть до 900°С наблюдаются локальные экзоэффекты, свидетельствующие о дальнейшей эволюции примесной подсистемы.

Данные масс-спектрометрических измерений и температурных интервалов, полученные при анализе ионных токов, приведены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, процесс десорбции летучих соединений захватывает широкий температурный интервал 30–950°С. Можно выделить несколько температурных интервалов, в которых наиболее активно идет процесс десорбции: низкотемпературный интервал 40–200°С, среднетемпературные интервалы 180–320, 530–780°С, высокотемпературные интервалы 680–900 и 690–820°С соответственно. Характерно, что примерно этим температурным интервалам соответствуют эндо- и экзотермические эффекты, сопровождающие нагрев образцов.

Представленные в табл. 1 данные по десорбции летучих примесей в основном не противоречат известным литературным данным [2]. Ионный ток с отношением $m/z = 2$ и с максимумом в температурном интервале 680–900°С связан с десорбцией водорода, а с отношением $m/z = 17$ или 18 в температурном интервале 40–200°С — с десорб-

цией воды. Ионный ток для $m/z = 16$ в температурном интервале 530–780°C, скорее всего, относится к углеводородам, например CH_4 . Ионный ток с отношением $m/z = 28$ в интервале 690–820°C соответствует десорбции молекул азота N_2 , но может быть связан и с десорбцией молекул CO , что совпадает с выводами работы [2]. Ионный ток с отношением $m/z = 44$ в температурном интервале 500–820°C, скорее всего, относится к десорбции углекислого газа CO_2 , а с отношением $m/z = 64$ в температурном интервале 200–580°C соответствует десорбции молекул диоксида серы SO_2 . В нашем случае это наиболее вероятное соединение, так как в процессе очистки детонационного алмаза используется серная кислота, а кислород является одной из основных примесей детонационного наноалмаза. Таким образом, экзотермический эффект в температурном интервале 500–700°C, вероятнее всего, связан с процессом взаимодействия кислорода с углеродом с образованием молекул CO и CO_2 .

Для выяснения способности детонационного наноалмаза сорбировать примеси после предварительного отжига был проведен вторичный термический и масс-спектрометрический анализ образцов. Для этого образцы после выдержки в вакууме при температуре 950°C находились в среде атмосферы при нормальном давлении и комнатной температуре. Как оказалось, предварительно отожженный наноалмаз обладает сильной сорбционной способностью, так как вторичное уменьшение массы образца составило около 10 wt.%. Масс-спектрометрические данные вторично десорбированных молекулярных комплексов свидетельствуют, что детонационный наноалмаз сорбировал примерно тот же самый набор летучих примесей, что и в предыдущем случае (за исключением диоксида серы SO_2). Следовательно, при изменении примесной подсистемы наноалмаза необходимо учитывать его высокую сорбционную способность, которая может частично восстановить молекулярные комплексы примесной оболочки наночастиц.

Это обстоятельство существенным образом затрудняет практическое использование наноалмаза, причем манипуляции, направленные на модификацию примесной подсистемы, не приводят к желаемому результату [5,6]. Обширный примесный слой чужеродных атомов экранирует алмазное ядро, компенсируя ковалентные связи на углеродной поверхности наночастицы.

Одним из вариантов достижения цели, например формирование объемного наноструктурного материала, является проведение процесса

Таблица 2. Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов шихтой детонационный наноалмаз — 30 wt. % алюминия

m/Z	Элемент или молекулярный остаток	Температурный интервал десорбции, °C
2	H ₂	740–850–890
16	O, CH ₄	170–240–340
17	HO	30–140–340
18	H ₂ O	30–130–340
28	N ₂ или CO	540–630–720
30		110–200–370, 420–500–570
48	Возможно SO	250–360–490
64	SO ₂	260–340–450

десорбции одновременно с процессом модификации поверхности путем внесения в исходный наноалмаз активных элементов, например алюминия. Шихту, состоящую из алюминия (30 wt. %) и детонационного наноалмаза (70 wt. %), отжигали на установке термического анализа путем нагрева до 950°C.

Как следует из приведенных на рисунке, *b* и в табл. 2 данных, при нагреве шихты до 900°C убыль массы немонотонна. До 200°C наблюдалось снижение массы с одновременным поглощением тепла, а в интервале 200–240°C масса образца фактически восстановилась. В интервале температур 240–450°C вновь произошло заметное уменьшение массы, сменившееся ростом массы в интервале 450–520°C. Далее до 780°C наблюдалась небольшая монотонная убыль массы, сменившаяся резким (примерно на 5 wt. %) снижением в температурном интервале 780–820°C.

В связи с введением алюминия в порошок детонационного алмаза изменился характер тепловых эффектов. До 660°C тепловые эффекты такие же, как и в предыдущем случае, т.е. как при нагреве чистого порошка. Однако при температуре 665°C наблюдается очень сильный эндоэффект, обусловленный, очевидно, плавлением алюминия. Расплавленный алюминий активно взаимодействует с примесями, о чем свидетельствует заметный экзоэффект в температурном интервале 670–770°C с максимумом при 735°C. Этот эффект, очевидно, обусловлен взаимодействием расплавленного алюминия с кислородом с

образованием нелетучих соединений. В этом температурном интервале убыль массы минимальна. Экзотермический эффект в температурном интервале 800–900°C свидетельствует о дальнейшей реакционной активности алюминия и взаимодействии его с другими элементами примесной подсистемы наноалмаза.

Действительно, из сопоставления данных табл. 1 и 2 следует, что при отжиге шихты с алюминием отсутствуют молекулярные ионы с отношением $m/z = 44$, связанные с десорбцией двуокиси углерода при отжиге образцов из порошка чистого наноалмаза. Как показали ранее проведенные исследования металлоалмазных композитов, в структуре материала присутствует фаза оксида алюминия, т.е. взаимодействие алюминия с кислородом может быть предпочтительнее взаимодействия кислорода с углеродом [7].

Проведенные исследования показали, что при нагревании детонационного наноалмаза в температурном интервале 300–1200 К с его поверхности удаляется значительная масса летучих веществ, а на термограммах наблюдаются эндо- и экзотермические эффекты, свидетельствующие о протекании химических реакций на поверхности наночастиц. Добавление алюминия существенно сказывается на процессах десорбции летучих соединений, приводящих к смене процесса снижения массы на ее восстановление. Такой немонотонный характер зависимости массы от температуры свидетельствует о взаимодействии алюминия с предварительно выделившимися молекулами летучих соединений. В то же время алюминий активно взаимодействует с элементами примесной подсистемы, создавая условия для активации процессов по границам наноалмаза.

Список литературы

- [1] Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов // ФГТ. 2004. Т. 46. В. 4. С. 621–628.
- [2] Коцеев А.П. // Российский хим. журнал. 2008. Т. LII. № 5. С. 88–96.
- [3] Богатырев Г.П., Маринич М.А., Забуга В.Я. и др. // Сверхтвердые материалы. 2008. № 5. С. 26–32.
- [4] Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А. // ФГТ. 2004. Т. 46. В. 4. С. 649–651.
- [5] Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 687–708.
- [6] Сентоть В.Т., Мосунов Е.И. // ФГТ. 2004. Т. 46. В. 4. С. 746–748.
- [7] Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 10. С. 73–79.