

СОРБЦИОННЫЕ И ДЕСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

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

Владимир Александрович Плотников, Денис Григорьевич Богданов *, Сергей Викторович Макаров, Александр Сергеевич Богданов

Кафедра общей и экспериментальной физики, Алтайский государственный университет, просп. Ленина, 61, Барнаул, Российская Федерация, 656049

E-mail: plotnikov@phys.asu.ru, bogdanov.d.g@mail.ru*, makarov@phys.asu.ru, plotnikov@phys.asu.ru

В работе исследована примесная составляющая детонационного наноалмаза, полученного путем детонационного разложения углеродсодержащих взрывчатых веществ в производственном процессе на предприятии ФНПП «Алтай». Согласно техническим условиям ТУ 84-112-87 продукты детонации прошли стадию очистки смесями кислот H_2SO_4 и HNO_3 , а содержание алмазной составляющей было доведено до 95%. Методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (измерения осуществлялись с помощью растрового электронного микроскопа Quanta-200-3D) установлено, что основными примесными элементами на поверхности нанокристаллов алмаза являются: кислород (4,93 wt %), железо (4,52 wt %), сера (4,33 wt %), кальций (1,92 wt %) и алюминий (1,27 wt %). В небольшом количестве могут присутствовать и другие элементы, количество которых зависит от технологического цикла получения детонационных наноалмазов. Нагрев образцов наноалмазов в вакуумном объеме (ВУП-5) сопровождается термодесорбцией летучих соединений, что хорошо фиксируется понижением качества вакуума в вакуумной системе. При этом убыль массы при отжиге может достигать 20 %. Очищенный в ходе термодесорбционного отжига наноалмаз обладает высокими сорбционными свойствами и практически восстанавливает примесную оболочку, поглощая летучие соединения при помещении его в атмосферу. Анализ образцов с использованием методом дифференциально-сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии (ДСК – на STA 409 PC Luxx NETZSCH, МС – на QMS 403 D Aeolos NETZSCH) позволили исследовать кинетику десорбции и молекулярный состав летучих соединений, десорбирующихся при нагревании наноалмазов. При нагревании наноалмаза до температуры 950 °С его поверхности улетучиваются вода (до 200 °С), углеводороды (до 300 °С), сероводород (до 480 °С), двуокись серы (до 580 °С), углекислый газ (до 820 °С), водород (до 900 °С). Полученные результаты свидетельствуют о сложной иерархической структуре примесной подсистемы наноалмаза, состоящей из атомов металлов, связанных с атомами углерода наноядра ковалентными связями, и слоя адсорбированных летучих соединений.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, примесная подсистема, примесные атомы, масс-спектрометрия десорбированных веществ

SORPTION AND DESORPTION PROPERTIES OF DETONATION NANODIAMOND

V.A. Plotnikov, D.G. Bogdanov, S.V. Makarov, A.S. Bogdanov

Vladimir A. Plotnikov, Denis G. Bogdanov*, Sergey V. Makarov, Alexander S. Bogdanov

Department of General and Experimental Physics, Altay State University, Lenina pr., 61, Barnaul, 656049, Russia

E-mail: plotnikov@phys.asu.ru, bogdanov.d.g@mail.ru*, makarov@phys.asu.ru, plotnikov@phys.asu.ru

The impurity component of the detonation nanodiamond is studied. Detonation nanodiamonds were obtained by detonation decomposition of carbon-containing explosives in the production process at the Altai enterprise. According to technical specifications TU 84-112-87, the detonation products have passed the purification stage with mixtures of acids H_2SO_4 and HNO_3 . The content of the diamond component was brought to 95%. Using X-ray energy-dispersive microanalysis (the measurements were performed with a Quanta-200-3D scanning electron microscope), the main impurity elements on the surface of diamond nanocrystals are: oxygen (4.93 wt %), iron (4.52 wt %), sulfur (4.33 wt %), calcium (1.92 wt %) and aluminum (1.27 wt %). In a small amount, there may be other elements, the number of which depends on the technology of obtaining detonation nanodiamonds. The heating of samples of nanodiamonds in a vacuum volume (VUP-5) is accompanied by thermal desorption of volatile compounds, which is well documented by a decrease in the vacuum quality in the vacuum system. The mass loss during annealing can reach 20%. Purified during thermal desorption annealing, nanodiamonds have high sorption properties and practically restore the impurity shell, absorbing volatile compounds when placed in the atmosphere. Analysis of the samples using differential scanning calorimetry and mass-spectrometry (DSC - on STA 409 PC Luxx NETZSCH, MS - on QMS 403 D Aeolos NETZSCH) allowed us to study the kinetics of desorption and the molecular composition of volatile compounds desorbed by heating nanodiamonds. When nanodiamonds are heated to 950 °C, water (up to 200 °C), hydrocarbons (up to 300 °C), hydrogen sulfide (up to 480 °C), sulfur dioxide (up to 580 °C), carbon dioxide (up to 820 °C), hydrogen (up to 900 °C) evaporate from the surface of the nanodiamond. The obtained results testify to the complex hierarchical structure of the impurity subsystem of nanodiamond, consisting of metal atoms bound to carbon atoms of nanonuclear covalent bonds, and a layer of adsorbed volatile compounds.

Key words: detonation nanodiamond, impurity subsystem, impurity atoms, mass-spectroscopy of the desorption particles

Для цитирования:

Плотников В.А., Богданов Д.Г., Макаров С.В., Богданов А.С. Сорбционные и десорбционные свойства детонационного наноалмаза. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 4–12.

For citation:

Plotnikov V.A., Bogdanov D.G., Makarov S.V., Bogdanov A.S. Sorption and desorption properties of detonation nanodiamond. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 4–12.

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие в детонационном наноалмазе помимо углерода значительного количества примесных элементов подтверждается многочисленными экспериментами [1, 2]. В основном наночастицы алмаза состоят из углерода, количество которого может составлять 80-95%. Кроме углерода обнаружены такие примесные атомы как: кислород, водород, железо, кальций, азот, сера, медь и др. [3].

Согласно общим представлениям каждая частица наноалмаза состоит из алмазного наноядра и окружающими его примесями из атомов металлов, неалмазных форм углерода и различного рода функциональных групп, которые в совокупности формируют своеобразную примесную подсистему детонационного наноалмаза [4]. Состав и количественные характеристики примесей зависят от условий синтеза: в первую очередь от состава взрывчатых веществ, материала взрывной камеры и среды синтеза.

В процессе очистки наноалмазов на поверхности наноалмазного порошка формируется специфический слой примесных элементов и соединений, как правило, состоящий из различных атомов и функциональных групп. Их природа и содержание зависит от особенностей технологии получения и выделения наноалмазов из детонационного углерода и его очистки. Фактически, в процессе очистки невозможно получить чистый наноалмаз в силу специфических свойств самого наноалмаза, обусловленных его высокоразвитой поверхностью. Во время очистки происходит замещение одних примесей другими, а сам процесс очистки можно условно назвать модификацией наноалмаза, заключающейся в создании специфического покрова примесных атомов и соединений на поверхности наночастицы. Причем для каждого производителя наноалмазов характерен свой набор примесей, что хорошо отмечено в работах [5, 6].

Фактически благодаря присутствию на поверхности нанодиазных частиц адсорбированного слоя примесных атомов и молекулярных соединений детонационный нанодиаз практически не используется в прикладных задачах. В этой связи исследование сорбционной и десорбционной способности детонационных нанодиазов является актуальной задачей, позволяющей выявить закономерности эволюции примесной подсистемы детонационного нанодиаза.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали детонационный нанодиаз, произведенный ФНПЦ «Алтай» по ТУ 84-112-87 [7]. Элементный состав детонационного нанодиаза определялся на растровом электронном микроскопе Quanta-200-3D, совмещенном с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Изучение кинетики десорбции летучих соединений проводилось на установке термического анализа Luxx 409, совмещенной с масс-спектрометром Aeolos 403 производства фирмы Netzsch. Термическое воздействие осуществлялось путем нагрева образцов в атмосфере аргона со скоростью около 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения элементного состава примесной подсистемы детонационного нанодиаза был проведен элементный анализ. В табл. 1 представлены результаты элементного анализа исходного порошка.

Таблица 1

Элементный состав исходного порошка детонационного нанодиаза
Table 1. Elemental composition of initial detonation nanodiamond powder

Элемент	Содержание, Wt %
C	82,28
O	4,93
Fe	4,52
S	4,33
Ca	1,92
Al	1,27
Cu	0,61
Cr	0,56
Si	0,40

Как видно из данных табл. 1, нанодиаз в основном состоит из углерода, большая часть которого представляет собой алмазное наноядро [8], незначительная часть может представлять собой углерод неалмазной фазы или входить в состав моле-

кулярных кластеров [9]. К основным примесям детонационного нанодиаза можно отнести кислород, серу, железо, кальций и алюминий.

Кинетика термодесорбции в виде зависимости изменения массы образца (кривая 1) и теплосодержания (кривая 2) при нагреве исходного порошка детонационного нанодиаза представлена на рис. 1.

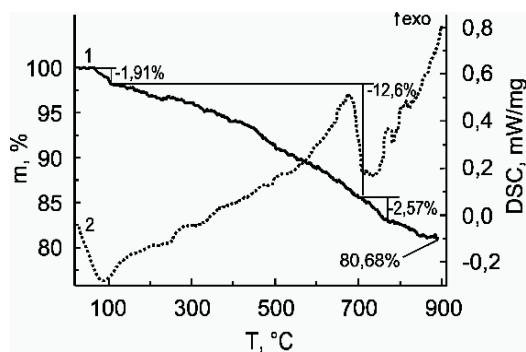


Рис. 1. Изменение массы (1) и тепла (2) в ходе нагрева исходного порошка детонационного нанодиаза
Fig. 1. Variation of sample weight (1) and enthalpy (2) measured during the heating of samples of initial detonation nanodiamond powder

Согласно приведенным данным в начале процесса нагрева наблюдается эндотермический эффект с максимумом при температуре около 87°C. Этому эффекту соответствует убыль массы образца примерно на 2%. При дальнейшем нагревании наблюдается практически монотонная убыль массы. Однако такому монотонному уменьшению массы соответствует хорошо выраженный немонотонный характер содержания тепла. При температуре 530 °C начинается экзотермический эффект с максимумом 675 °C, который длится до температуры 700 °C. При дальнейшем нагреве наблюдаются другие экзотермические эффекты, свидетельствующие о реакциях в примесной подсистеме детонационного нанодиаза. В процессе нагрева до температуры 900 °C масса исходного образца уменьшилась почти на 20%.

Для определения молекулярного состава летучих примесей детонационного нанодиаза, выделяющихся в ходе нагрева, проводился масс-спектрометрический анализ выделяющихся веществ. Данные масс-спектрометрических измерений представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 процесс десорбции летучих соединений начинается практически при комнатной температуре и продолжается при достижении температуры образца 900 °C.

Таблица 2

Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов исходного детонационного нанодиамаза

Table 2. Mass-spectrometric data on thermodesorption of atomic and molecular ions from initial detonation nanodiamond sample

m/z	Вещество	Интервал десорбции, °С
17	ОН	40-180
18	H ₂ O	30-200
16	CH ₄	175-300
36	H ₂ S	До 480
64	SO ₂	210-580
16	O	510-800
28	N ₂ или CO	700-830
44	CO ₂	520-820
2	H ₂	680-900

К основным летучим примесям нанодиамаза можно отнести воду, которая достаточно легко десорбируется при нагревании образцов до 200 °С, углеводород, сероводород и примеси, которые принято относить к трудноудаляемым. В первую очередь это кислород, водород, азот и углекислый газ. Согласно технологическим условиям получения, нанодиамаз проходил стадию очистки смесями сильных кислот, в состав которых входила серная кислота H₂SO₄. Поэтому присутствующие на поверхности наночастиц серосодержащие соединения, выделяющиеся при нагревании, вероятнее всего, являются остатками продуктов взаимодействия кислот с примесями.

Таким образом, согласно полученным данным, нагрев детонационного нанодиамаза до 900 °С позволяет произвести очистку нанокристаллов от летучих примесей.

Для определения сорбционной способности детонационного нанодиамаза подготовленные образцы из исходного порошка детонационного нанодиамаза нагревали в вакууме до температуры 950 °С. При температуре 950 °С образцы выдерживали до полного прекращения выделения газов. После отжига образцы были помещены в среду атмосферы при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

На рис. 2. представлена зависимость изменения массы отожженного в вакууме образца от времени его нахождения в окружающей атмосфере.

Как видно из рис. 2 в образце, потеря массы которого в ходе отжига в вакууме составила около 20%, при помещении в атмосферу из вакуумного объема наблюдается быстрое восстановление массы. В первые полтора часа рост массы составил

примерно 5%. За следующие 24 часа масса увеличилась еще примерно на 1%. В общей сложности за 5 суток пребывания образца в атмосфере его масса возросла примерно на 7%. Таким образом, очищенные от примесей детонационные нанодиамазы активно адсорбируют летучие примеси из окружающей атмосферы.

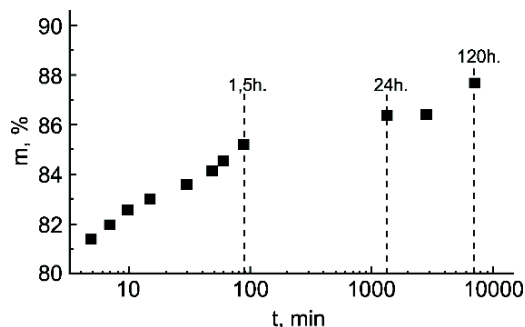


Рис. 2. Изменение массы отожженного детонационного нанодиамаза от времени нахождения в атмосфере
Fig. 2. Variation of sample weight over the time in the air of pre annealed detonation nanodiamond powder

На рис. 3 представлены данные повторного термодесорбционного анализа образцов детонационного нанодиамаза, частично восстановивших массу.

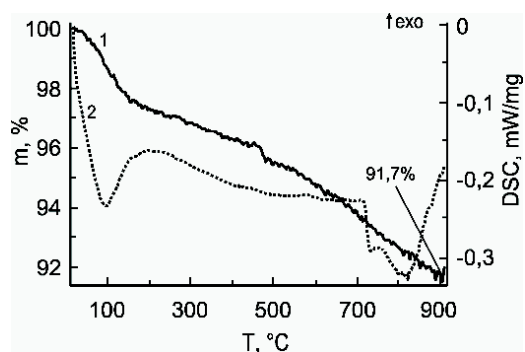


Рис. 3. Изменение массы (1) и тепла (2) в ходе нагрева предварительно отожженного в вакууме детонационного нанодиамаза
Fig. 3. Variation of sample weight (1) and enthalpy (2) measured during the heating of samples of pre annealed detonation nanodiamond powder

Как и для образца исходного нанодиамаза, с самого начала процесса нагрева наблюдается ярко выраженный эндоэффект с максимумом при температуре около 107 °С, также сопровождающийся убылью массы образца примерно на 2%. При дальнейшем нагревании происходит монотонная убыль массы. Такое поведение изменения массы характерно и для предварительно не отожженных образцов нанодиамаза. В отличие от массы, изменение теплосодержания при дальнейшем нагреве для образцов исходного детонационного нанодиамаза и

отожженного существенно различаются. Начиная с температуры 710 °С наблюдаются два идущие друг за другом эндотермические эффекты с максимумами при температурах около 735 °С и 810 °С соответственно.

Отсутствие экзоэффектов в процессе нагрева образца может быть свидетельством того, что на поверхности наночастиц алмаза в процессе термического воздействия не протекают химические реакции, а десорбируемые вещества, это соединения, адсорбированные наноалмазом из окружающей атмосферы.

Молекулярный состав летучих примесей, повторно адсорбированных образцами детонационного наноалмаза после отжига приведен в табл. 3.

Таблица 3

Масс-спектрометрические данные процесса десорбции молекулярных ионов отоженного порошка детонационного наноалмаза

Table 3. Mass-spectrometric data on thermodesorption of atomic and molecular ions from pre annealed detonation nanodiamond sample

m/z	Вещество	Интервал десорбции, °С
1	H	60-140
17	OH	30-260
18	H ₂ O	30-210
16	CH ₄	50-210
36	H ₂ S	-
64	SO ₂	-
16	O	620-780
32	O ₂	До 730
28	N ₂ или CO	690-890
44	CO ₂	560-830
2	H ₂	-

Анализ данных табл. 2 и 3 показывает, что детонационный наноалмаз адсорбировал примерно тот же самый набор летучих примесей. Если сопоставить масс-спектрометрические данные исходного и отоженного наноалмазов, то можно заметить, что в спектре выделяющихся соединений при нагреве отоженного порошка отсутствуют такие вещества как: H₂S, SO₂. Отсутствие этих соединений при повторном масс-спектрометрическом анализе указывает на то, что эти вещества были адсорбированы наночастицами алмаза при их очистке

кислотами. Следовательно, в процессе очистки происходит замещение одних примесей на другие.

Среди выделяющихся веществ не было обнаружено соединений с металлами. Можно утверждать, что металлы связаны с наноалмазным ядром прочными связями, которые не разрываются при нагревании детонационного наноалмаза до температуры 950 °С.

ВЫВОДЫ

Представленные выше данные показывают, что примесный слой детонационного наноалмаза имеет сложную структуру, его изменение в процессе термического воздействия сопровождается эндо- и экзотермическими эффектами, свидетельствующими о протекании химических реакций на поверхности наночастиц. В состав примесной оболочки наночастиц входят как разнообразные летучие соединения, десорбция которых осуществляется в широком интервале температур, а совокупная масса выделившихся в процессе нагрева примесей составляет 20% от исходной массы образцов, так и металлы, и их соединения. Нагрев порошка наноалмаза позволяет избавиться от значительной части летучих примесей. Однако, как показали эксперименты, исходный порошок наноалмаза и очищенный путем термообработки в вакууме обладают высокой сорбционной способностью и активно адсорбирует находящиеся в окружающей атмосфере летучие соединения.

Таким образом, можно утверждать, что примесная подсистема детонационного наноалмаза, состоящая из структур, связанных с алмазным наноядром как сильными, так и слабыми связями, является неотъемлемой, всегда присутствующей частью частиц детонационного наноалмаза. Можно утверждать, что одной из основных причин присутствия примесной подсистемы детонационного наноалмаза является высокая сорбционная способность наночастиц алмаза, которая не позволяет произвести очистку поверхности нанокристаллов от присутствующих на них примесей. При практическом использовании детонационного наноалмаза необходимо учитывать его высокую сорбционную способность.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Dolmatov V.Yu.** On elemental composition and crystal-chemical parameters of detonation nanodiamonds. *J. Superhard Materials*. 2009. V. 31. N 3. P. 158–164.
2. **Kulakova I.I.** Surface chemistry of nanodiamonds. *Physics of the Solid State*. 2004. V. 46. N 4. P. 636–643.

REFERENCES

1. **Dolmatov V.Yu.** On elemental composition and crystal-chemical parameters of detonation nanodiamonds. *J. Superhard Materials*. 2009. V. 31. N 3. P. 158–164. DOI: 10.3103/S1063457609030022.

3. **Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V.** Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Carbon*. 2014. V. 74. P. 1-13.
4. **Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В., Богданов Д.Г.** Примесная подсистема детонационного наноалмаза. *Фундаментал. пробл. современ. материаловед.* 2013. Т. 10. Вып. 4. С. 487-492.
5. **Koshcheev A.P., Gorokhov P.V., Gromov M.D., Perov A.A., Ott U.** The chemistry of the surface of modified detonation nanodiamonds of different types. *Russ. J. Phys. Chem.* 2008. V. 82. N 10. P. 1708–1714.
6. **Долматов В.Ю.** Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. *Усп. химии*. 2001. Т. 70. С. 687-708.
7. **Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М.** Получение алмазов из взрывчатых веществ. *ДАН СССР*. 1988. Т. 302. Вып. 3. С. 611-613.
8. **Plotnikov V.A., Makarov S.V., Bogdanov D.G., Bogdanov A.S.** The structure of detonation nanodiamond particles. *AIP Conf. Proc.* 1785. 040045-1–040045-4.
9. **Tomita S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K.** Transformation of carbon onions to diamond by low-temperature heat treatment in air. *Diamond and Related Materials*. 2000. V. 9. P. 856-860.
2. **Kulakova I.I.** Surface chemistry of nanodiamonds. *Physics of the Solid State*. 2004. V. 46. N 4. P. 636–643. DOI: 10.1134/1.1711440.
3. **Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V.** Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Carbon*. 2014. V. 74. P. 1-13. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.072.
4. **Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.V., Bogdanov D.G.** The impurity subsystem of detonation nanodiamond. *Fund. Problems Mater. Nauk*. 2013. V. 10. N 4. P. 487-492 (in Russian).
5. **Koshcheev A.P., Gorokhov P.V., Gromov M.D., Perov A.A., Ott U.** The chemistry of the surface of modified detonation nanodiamonds of different types. *Russ. J. Phys. Chemistry. A*. 2008. V. 82. N 10. P. 1708–1714. DOI: 10.1134/S0036024408100129.
6. **Dolmatov V.Yu.** Ultradispersed diamonds of detonation synthesis: properties and applications. *USP. Khim.* 2001. V. 70. N 7. P. 687-708 (in Russian).
7. **Lyamkin A.I., Petrov E.A., Ershov A.P., Sakovich G.V., Staver A.M., Titov V.M.** Obtaining diamonds from explosives. *DAN SSSR*. 1988. V. 302. N 3. P. 611-613 (in Russian).
8. **Plotnikov V.A., Makarov S.V., Bogdanov D.G., Bogdanov A.S.** The structure of detonation nanodiamond particles. *AIP Conf. Proc.* 1785. 040045-1–040045-4. DOI: 10.1063/1.4967102.
9. **Tomita S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K.** Transformation of carbon onions to diamond by low-temperature heat treatment in air. *Diamond and Related Materials*. 2000. V. 9. P. 856-860. DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00217-4.

Поступила в редакцию 14.03.2017

Принята к опубликованию 07.06.2017

Received 14.03.2017

Accepted 07.06.2017