

УДК 621.921.343

Г. П. Богатырева¹, д-р техн. наук; Г. Д. Ильницкая¹, А. Н. Соколов¹, кандидаты
технических наук; А. Д. Шевченко², д-р физ.-мат. наук

¹Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев

ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТЫХ НАНОАЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

Приведены результаты исследований получения особо чистых нанодиазменных порошков. Оценено качество порошков по изменению их магнитных свойств и содержанию примесей в виде общего и элементного составов, а также по несгораемому остатку после высокотемпературного окисления алмаза в воздушной среде. Установлено, что низкотемпературное охлаждение водной суспензии нанодиазменного порошка, спекание и последующая химическая обработка позволяют получать особо чистый нанодиазменный порошок.

Ключевые слова: нанодиазменный порошок, магнитные свойства, содержание примесей, элементный состав примесей.

Введение

В настоящее время в мире возрос интерес к нанодиазменным порошкам, широко применяемым в биологических средах и медицине как адсорбенты. К основным требованиям к качеству адсорбентов относится чистота их поверхности. Известно, что физико-химические свойства нанодисперсных алмазных порошков тесно связаны с химическим составом их поверхности и природой функциональных групп [1; 2]. Как правило, в объеме нанодиазменных частиц атомы углерода взаимосвязаны ковалентными σ -связями; при этом атомы углерода на поверхности имеют незанятые орбитали в виде «свободных» валентностей и «оборванных» связей, что способствует насыщению этих валентностей различными атомами и функциональными группами [3; 4]. Результаты анализа термодесорбционных спектров показали, что основными продуктами термодесорбции, фиксируемыми на поверхности нанодиазменной частицы, являются пары воды, атомарный и молекулярный кислород, монооксид углерода СО и диоксид углерода СО₂ [5]. Кроме того, согласно данным спектрального анализа на поверхности частичек нанодиаза обнаруживаются примеси элементов Si, Ti, Cr, Fe и др. Уменьшение содержания примесей и функциональных групп на поверхности частиц нанодиазменных порошков является важной проблемой. Как правило, для очистки поверхности нанодиазов необходимо проводить глубокую химическую очистку, предусматривающую применение химических реагентов I и II класса опасности. Снижение использования экологически опасных реактивов при получении особо чистых нанодиазменных порошков также является актуальной задачей.

В связи с изложенным цель настоящей работы – исследовать и разработать новые методы получения особо чистых нанодиазменных порошков.

Методика эксперимента

В качестве стандартного образца для сравнения результатов качества полученных порошков использовали нанодиазменный порошок после глубокой химической очистки (образец 1). Исследовали нанодиазменные порошки производства фирмы «Алит» (образец 2). Исходные нанодиазменные порошки в виде суспензии подвергали замораживанию. Для очистки поверхности нанодиазменных порошков использовали низкотемпературную обработку суспензии нанодиазменного порошка [6] с замораживанием в морозильной камере до полной кристаллизации воды. Затем поэтапно размораживали твердый образец суспензии от верхних границ к центральной части образца суспензии нанодиазменных порошков с получением

отдельных фракций суспензии наноалмазных порошков. Наноалмазные порошки отдельных фракций, полученные в результате размораживания твердого образца суспензии, высушивали. Наноалмазные порошки центральной части после размораживания (образец 3) спекали при высоком давлении с образованием твердого образца. Полученный после спекания образец химически очищали от неалмазных форм углерода (образец 4).

При исследованиях контролировали магнитные свойства наноалмазных порошков: изменение их удельной магнитной восприимчивости и магнитного момента. Магнитную восприимчивость измеряли по методике, разработанной в ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины ($\chi \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$) [7]. Магнитные характеристики исследовали методом магнитометрии с помощью вибрационного магнитометра «Vibrating Magnetometer 7404 VSM» фирмы «Lake Shore Cryotronics, Inc.» (США) в магнитных полях напряженностью до 13000 эрстед. Чувствительность магнитометра составляет $\approx 10^7$ ЕМУ, что позволяет измерять магнитный момент образцов массой, составляющей единицы миллиграмма. Массу исследуемых образцов измеряли электронными микровесами AB135-S/FACT с автокомпенсацией фирмы «Mettler Toledo» (Швейцария). Чувствительность этих весов составляет 10^{-5} г.

Общее содержание примесей и включений и их элементный состав в нанопорошках алмаза измеряли рентгенофлуоресцентным интегральным анализом с помощью растрового электронного микроскопа «BS-340» и энергодисперсионного анализатора рентгеновских спектров «Link-860». Для определения элементного состава примесей и включений применяли переработанную программу количественного анализа ZAF-4FLS, разработанную фирмой «Link» (Англия).

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты определения удельной магнитной восприимчивости, содержания несгораемого остатка, общего содержания примесей наноалмазных порошков в стандартном (1) и исходном (2) образцах приведены в табл. 1, элементный состав примесей в алмазах этих образцов – в табл. 2.

Таблица 1. Характеристики качества наноалмазных порошков в стандартном и исходных образцах

Характеристика	Значение для исследуемого образца	
	стандартного 1	исходного 2
Удельная магнитная восприимчивость $\chi, \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$	0,24	2,31
Содержание несгораемого остатка, %	0,42	0,85
Общее содержание примесей, β , ат.%	0,240	0,519

Как следует из данных табл. 1, алмазы исходного образца более загрязнены по сравнению с алмазами стандартного образца, на что указывает более высокое содержание несгораемого остатка и общее содержание примесей в алмазных порошках исходного образца. Высокое содержание ферромагнитных примесей в исходном образце свидетельствует о более высокой удельной магнитной восприимчивости. Эти данные подтверждают результаты элементного состава наноалмазов (см. табл. 2).

Таблица 2. Оценка элементного состава примесей в наноалмазных порошках стандартного и исходного образцов

Элемент	Содержание, %, в исследуемом образце	
	стандартом 1	исходном 2
Si	0,086	0,136
Ti	0,040	0,036
Cr	0,081	0,034
Fe	0,008	0,082
Al	0,016	0,038
Mg	0,009	0,193
Всего	0,240	0,519

На современном вибрационном магнитометре исследовали магнитные моменты (M , $A \cdot m^2$) стандартного (1) и исходного (2) образцов. Показания прибора для образцов 1 (рис. 1, а) и 2 (рис. 1, б) показаны на рис. 1.

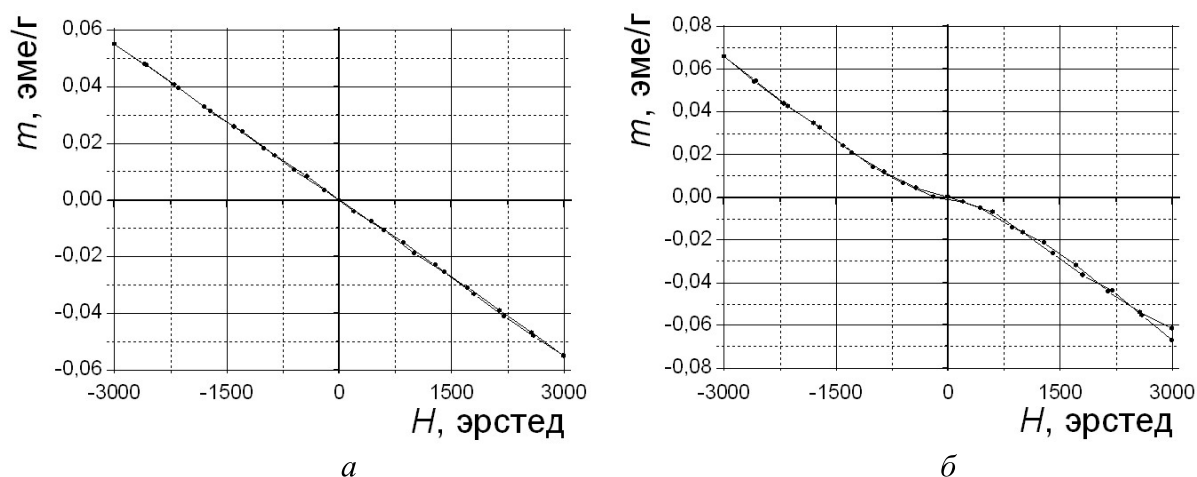


Рис. 1. Показания вибрационного магнитометра для образца: а – 1; б – 2

Значения магнитного момента для образцов 1 и 2 на рис. 2.

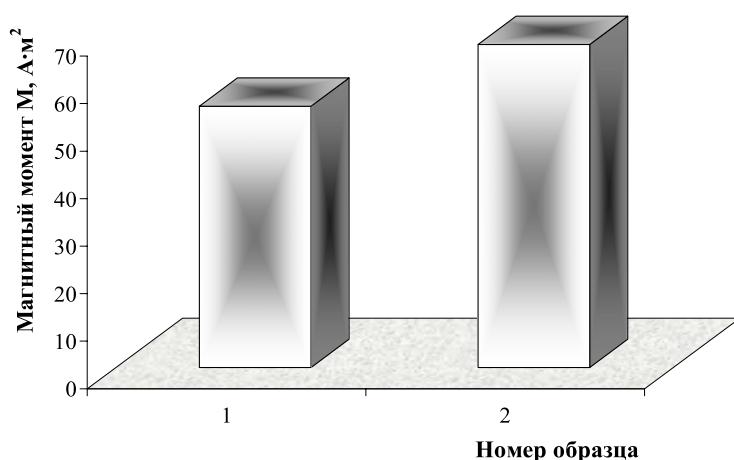


Рис. 2. Значения магнитного момента для образцов 1 и 2

Как следует из рис. 1 и 2, магнитный момент для стандартного образца составляет $55 A \cdot m^2$, для исходного - $70 A \cdot m^2$.

Показания вибрационного магнитометра для образцов после низкотемпературной обработки (образец 3), спекания и очистки поверхности (образец 4) показаны на рис. 3.

Значения магнитного момента для образцов 2–4 показаны на рис. 4.

Как следует из рис. 3 и 4, после низкотемпературной обработки магнитный момент

образца 3 снижается по сравнению с магнитным моментом образца 2 (исходного) с 70 до $58 A \cdot m^2$ и приближается к значению магнитного момента стандартного образца ($55 A \cdot m^2$). Это

подтверждает, что в результате замораживания наноалмазных порошков их поверхности очищаются вследствие вытеснения примесей и кислородсодержащих групп с поверхности алмазных частиц, что способствует консолидации алмазных частиц с образованием агломератов со средним диаметром, который приблизительно в 25 раз превышает средний диаметр агломератов исходного порошка [5; 6].

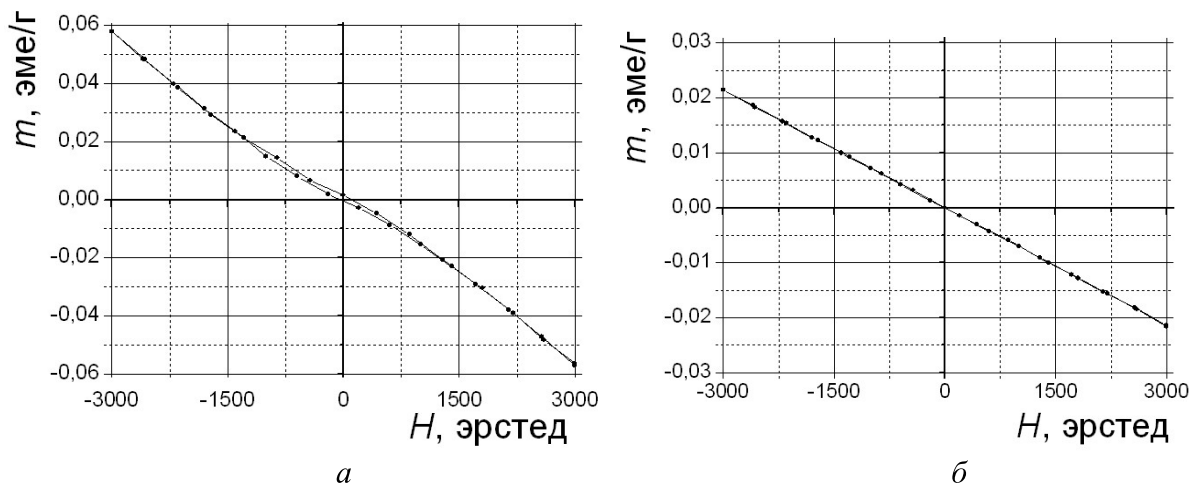


Рис. 3. Показания вибрационного магнитометра для образца: а – 3; б 4

Как видно из рис. 3 и 4, магнитный момент твердого образца спеченных наноалмазных порошков, предварительно подвергавшихся низкотемпературной обработке,

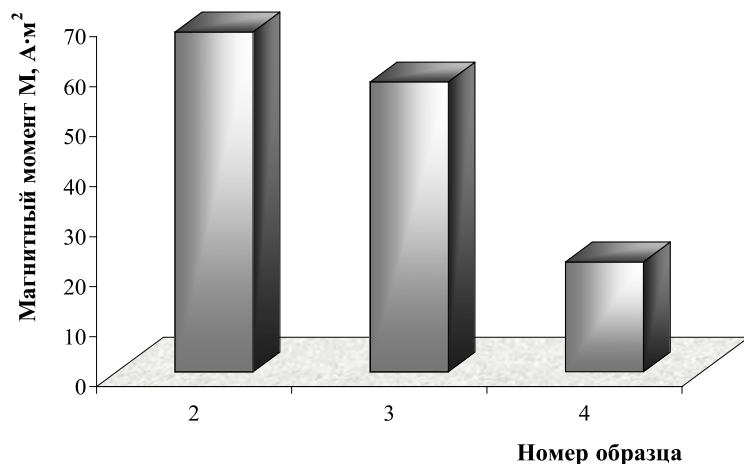


Рис. 4. Значения магнитного момента для образцов 2–4

составляет $22 \text{ А}\cdot\text{м}^2$, что примерно в 2,5 раза ниже, чем магнитный момент стандартного образца.

Измеряли удельную магнитную восприимчивость, содержание несгораемого остатка общее содержание примесей наноалмазных порошков алмазов после низкотемпературной обработки (образец 3) и спекания этих алмазов с последующей очисткой (образец 4). Результаты этих измерений приведены в табл. 3, элементный состав примесей в алмазах этих образцов – в табл. 4.

Как следует из данных табл.

3 и рис. 3, 4, наноалмазы образца 4 имеют высокие показатели качества в виде содержания несгораемого остатка, примесей, а также магнитных характеристик. Снижение содержания примесей и кислородсодержащих функциональных групп в алмазах этого образца обусловлено выходом их при спекании на поверхность образца и последующим растворением при химической обработке.

Таким образом, в результате спекания наноалмазов после их низкотемпературного охлаждения получены особо чистые наноалмазные порошки с низким содержанием примесей, что позволяет рекомендовать их в качестве адсорбентов для биологических сред.

Выводы

1. В результате исследований получены особо чистые нанодиазные порошки с низким содержанием примесей.

2. Показано, что в результате спекания нанодиазов, предварительно подвергнутых низкотемпературной обработке, и химической очистке полученного твердого спеченного образца в нанодиазах общее содержание примесей снижается в 3,5 раза, содержание несгораемого остатка и магнитный момент – в 3 раза, удельная магнитная восприимчивость – в 2 раза по сравнению с этими характеристиками исходных порошков.

Таблица 3. Характеристики качества нанодиазных порошков образцов исходных, после низкотемпературной обработки и спекания

Характеристика	Значение для исследуемого образца		
	исходного 2	после низкотемпературной обработки 3	после спекания 4
Удельная магнитная восприимчивость $\chi_v \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$	2,31	1,23	-0,12
Содержание несгораемого остатка, %	0,85	0,48	0,27
Общее содержание примесей β , ат. %	0,519	0,440	0,115

Таблица 4. Оценка элементного состава примесей в нанодиазных порошках образцов исходных, после низкотемпературной обработки и спекания

Элемент	Содержание, %, исследуемом образце		
	исходном 2	после низкотемпературной обработки 3	после спекания 4
Si	0,136	0,076	0,066
Ti	0,036	0,031	0,024
Cr	0,034	0,061	0,041
Fe	0,082	0,006	–
Al	0,038	0,014	0,008
Mg	0,193	0,009	0,007
Всего	0,519	0,197	0,146

Наведено результати досліджень отримання особливо чистих нанодиазних порошків. Оцінено якість порошків за зміною їх магнітних властивостей та вмістом домішок у вигляді загального і елементного складів, а також за залишком, що не спалюється, після високотемпературного окислення алмазу на повітрі. Встановлено, що низькотемпературне охолодження водної суспензії нанодиазного порошку, спікання та подальше хімічне оброблення уможливають отримання особливо чистого нанодиазного порошку.

Ключові слова: нанодиазний порошок, магнітні властивості, вміст домішок, елементний склад домішок.

The results of researches of reception very pure nanodiamond powders are submitted in article. Quality of powders estimated on change of their magnetic properties and the contents of impurity as the common and element composition, and also on the fireproof rest after high-temperature oxidation in the air environment. It is shown, the cooling on low temperature of water suspension nanodiamond powders, then sintering and the subsequent chemical processing allows receiving very pure nanodiamond powders.

Key words: *nanodiamond powder, magnetic properties, the contents of impurity, element composition of impurity.*

Литература

1. Каталитические свойства Pd, Pd–Ag, Ag, нанесенных на алмазные субмикророшки / Г.П. Богатырева, Е.В. Ищенко, М.А. Маринич и др. // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 2. – С. 65–72.
2. Сорбционные свойства пористого дисперсного алмаза / И. И. Кулакова, В. В. Корольков, А. В. Карпец и др. // Породоразрушающие инструменты. – 2008. – № 11. – С. 123–129.
3. Chemical modification of the diamond surface using benzoyl peroxide and dicarboxylic acids / S. Ida, T. Tsubota, S. Tanii et al. – Langmuir, 19, 9693 (2003).
4. Наноалмазы: синтез, свойства, применение / Н. В. Новиков, В. В. Даниленко, Г. П. Богатырева, В.И. Падалко // Контентант: научно-технический и гуманитарный сборник МАК (РОМАК). – 2010. – июнь. – С. 4–22.
5. Влияние низкотемпературного охлаждения на качество наноалмазных порошков / Г. П. Богатырева, Г. Д. Ильницкая, М. А. Маринин и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К., 2011. – Вып. 14. – С. 265–271.
6. Пат. на корис. мод. 60906 України, МПК С01В 3/06. Спосіб очистки поверхні наноалмазного матеріалу / Г. П. Богатирьова, Г. Д. Ільницька, М. А. Мариніч, та ін. – № u2022 00865; Заявл. 26.01.2011; Опубл. 25.06.2011; Бюл. № 12.
7. М88 України 90.256-2004. Методика определения удельной магнитной восприимчивости порошков сверхтвердых материалов (СТМ). – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – 9 с.

Поступила 07.06.12.