

УДК 621.921.343

В. В. Тимошенко

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗОФАЗНОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОРОШКОВ АЛМАЗА

Приведены результаты реконструкции поверхности нанопорошков алмаза марок АСУД 99 и АСУД 80. Показано, что в результате такой обработки удельная площадь поверхности нанопорошков алмаза увеличивается вследствие увеличения пористости слоя углерода sp^2 -гибридизации, что способствует повышению стабильности водных суспензий на их основе.

Ключевые слова: нанопорошки алмаза, адсорбционно-структурные характеристики, удельная площадь поверхности, объем пор, пористость.

Введение

В последние годы нанодисперсные порошки алмаза широко применяют для изготовления полирующих суспензий, паст, адсорбентов, добавок к смазочным маслам, полимерам и гальваническим покрытиям [1–3]. Одно из основных требований, предъявляемых к создаваемым материалам – получить узкий диапазон зернового состава нанопорошков алмаза с заданными физико-химическими свойствами поверхности.

В Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины в течение последних десяти лет подробно изучают физико-химические свойства нанодисперсных порошков статического и детонационного синтеза алмаза. Было установлено, что поверхностные свойства нанопорошков алмаза связаны с химическим составом их поверхности, природой функциональных групп [3]. Как известно, алмаз представляет собой полиуглеродное вещество, моновалентной формы образованное атомами углерода в

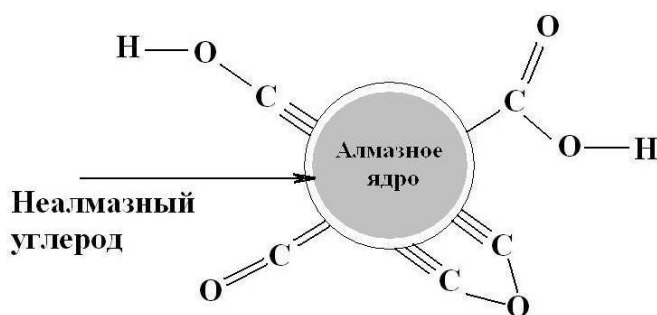


Рис. 1. Схема наночастицы алмаза детонационного синтеза [4]

состоянии sp^3 -гибридизации с молекулярной структурой в виде трехмерной сетки. Методами низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) и ИК-спектроскопии установлено, что наночастицы алмаза детонационного синтеза имеют надмолекулярную структуру переменной активности, которая зависит от природы и количества функциональных групп, адсорбированных при синтезе и химической очистке порошка.

Нанопорошки алмаза сильно агрегированы вследствие взаимодействия поверхностных групп, размер агрегатов алмазных частиц составляет 1 – 14 мкм (рис. 1) [4]. Размеры макромолекул алмаза определяются размерами его монокристаллических частиц и могут принимать значения от нескольких ангстрем до нескольких миллиметров или сантиметров при переходе от наноалмазов к монокристаллам [5; 6]. Независимо от размеров структура монокристаллических частиц алмаза следующая: в объеме частиц все атомы углерода взаимосвязаны ковалентными σ -связями; атомы углерода на поверхности имеют незанятые

орбитали (“свободные” валентности, “оборванные” связи). Возможно замыкание этих “свободных” валентностей у соседних атомов углерода вследствие рекомбинации соседних радикальных центров с образованием двойных С=С связей, сопровождающихся изменением гибридизации валентного состояния соответствующих атомов углерода до sp^2 -состояния и реконструкцией поверхности. Разупорядочение поверхностного слоя можно рассматривать как структурное последствие сильного деформирующего воздействия поверхности на объемные соседние слои кристалла.

Процессы агрегации наночастиц алмаза связаны с физико-химическими свойствами их поверхности. К основным методам снижения скорости агрегации нанодисперсных порошков алмаза относятся уменьшение количества примесей, особенно металлических и углеродных, и нейтрализация энергетических зарядов их поверхности.

Как правило, с повышением дисперсности порошков увеличивается их агрегативная и седиментационная устойчивость. При этом соответственно увеличивается свободная и межфазная энергия, а согласно принципу Гиббса – Гельмгольца в дисперсных системах эта энергия стремится к самопроизвольному уменьшению. Свободная межфазная энергия уменьшается вследствие коагуляции – укрупнения частиц. Так, нанопорошки алмаза, размеры единичных зерен которых составляют 4–6 нм, в суспензиях агрегатов составляют 3–20 мкм. Как известно, в реальных условиях суспензии nanoалмазных порошков относятся к тонким размерами 100–0,5 мкм. Размеры коллоидных растворов менее 100 нм.

На каждую частицу в системе действуют сила тяжести (гравитационная сила)

$$F_g = mg = v\rho g \quad (1)$$

и подъемная сила Архимеда

$$F_a = v\rho_0 g, \quad (2)$$

где m – масса частиц; g – ускорение свободного падения; v – объем частиц; ρ – плотность частиц дисперсной фазы; ρ_0 – плотность дисперсной среды.

Эти силы постоянны и разнонаправлены. При этом равнодействующая сила, вызывающая седиментацию,

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_a = m_{\text{от}}g = v(\rho - \rho_0) g, \quad (3)$$

где $m_{\text{от}}$ – относительная масса частицы.

Малый размер частиц нанопорошка алмаза обуславливает их большую удельную площадь поверхности, что приводит к увеличению свободной поверхностной энергии. Свободная поверхностная энергия может уменьшаться также вследствие агрегации частиц.

Для получения нанопорошков с большой удельной площадью поверхности используют специальные методы формирования поверхностных свойств. Формируют поверхностные свойства путем специальной реконструкции. Реконструкция поверхности является составным физико-химическим процессом, включающим ряд обработок поверхности нанопорошков алмаза, таких как термохимическая, химическая и электрохимическая. Как правило, на поверхности нанопорошков алмаза находится большое количество кислородсодержащих групп, которые во многом определяют агрегационные свойства порошков. В этой связи для увеличения удельной площади поверхности нанопорошков алмаза и снижения агрегативной способности алмазных частиц необходимо уменьшить содержание на поверхности частиц нанопорошков алмаза кислородсодержащих групп путем разработки новых схем реконструкции поверхности этих нанопорошков.

Цель настоящей работы – определить схему реконструкции поверхности нанопорошков алмаза, обеспечивающую увеличение удельной площади поверхности

порошков и снижение их агрегативной способности, а также исследовать адсорбционно-структурные характеристики обработанных по этой схеме нанопорошков алмаза.

Методика эксперимента

Исследовали образцы нанопорошков алмаза марок АСУД 99 и АСУД 80, изготовленные по ТУ У 26.8-05417377-177:2007.

Адсорбционно-структурные и физико-химические исследования поверхности порошков осуществляли классическим методом адсорбции газов при низкой температуре в соответствии с принципом БЭТ с помощью газоадсорбционных анализаторов «NOVA 2200» («Quantachrome», USA) и «Культроникс» («Accusorb 2100»), предназначенных для измерения пористости, удельной площади поверхности, радиуса пор и других показателей.

Гранулометрические характеристики, средний размер агрегатов алмазных частиц и их распределение по размерам изучали на основании данных лазерного микроанализатора размера зерен «LMS-30» фирмы «Seishin» (Япония).

Результаты исследования и их обсуждение

На основании результатов экспериментов разработали схему двустадийной газофазной реконструкции поверхности нанопорошков алмаза, которая позволяет очистить поверхность от кислородсодержащих групп путем графитизации в атмосфере аргона при температуре 1000 °С и удаления образовавшегося углеродного слоя путем термоокисления кислородом воздуха. Температуру окисления углеродного слоя выбрали 450 °С как такую при которой окисляется углеродная фаза, а алмазы еще не окисляются [7]. Продолжительность графитизации составляла 10 мин, а термоокисление – 2 ч. Схема разработанной двустадийной газофазной реконструкции поверхности нанопорошков алмаза показана на рис. 2. Отобрали пробы для исследований нанопорошков алмаза от исходных порошков (образец 1), после графитизации их поверхности (образец 2) и термоокисления графитизированной поверхности (образец 3).

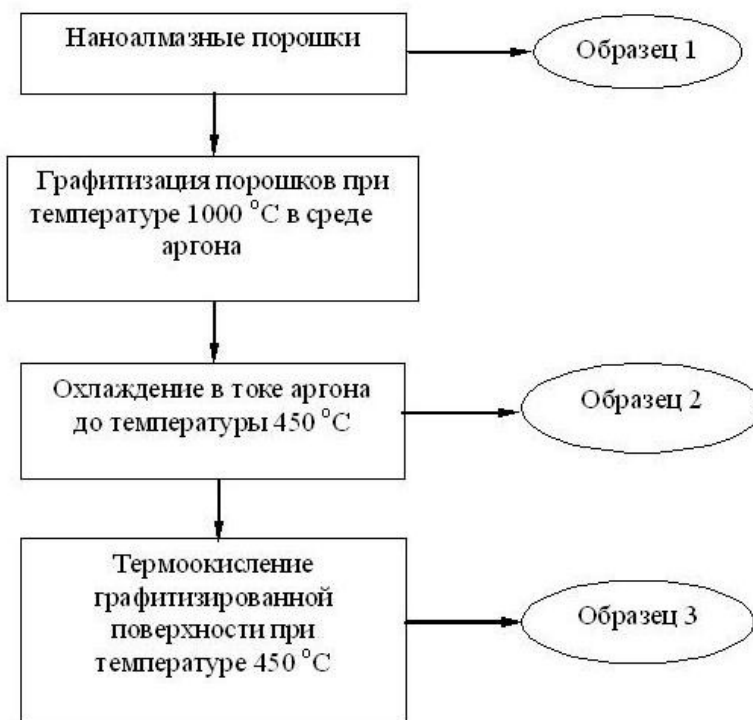


Рис. 2. Схема двустадийной газофазной реконструкции поверхности нанопорошков алмаза

Основные адсорбционно-структурные характеристики наноалмазных порошков марки АСУД 99, прошедших двустадийную газофазную реконструкцию поверхности, приведены в таблице.

Физико-химические свойства поверхности исходных и реконструированных порошков АСУД 99

Показатель	Значение для порошков		
	АСУД 99 исходный	Образец 1	Образец 2
Удельная площадь поверхность $S_{БЭТ}$, м ² /г	242	245,0	256,4
Объем пор V , мл/г	1,045	1,0	1,816
Средний радиус пор R , Å	86	80,0	141
Средний диаметр частиц d_{cp} , мкм	12,6	2,28	4,764
Адсорбционный потенциал A , Дж/г	12,2	12	14

Из данных таблицы следует, что после двустадийной газофазной реконструкции поверхности наноалмазных порошков по описанной схеме удельная площадь поверхности порошков и их адсорбционный потенциал несколько увеличились, а также в 1,7 раза увеличился объем пор. Аналогичные результаты получили после обработки нанопорошков алмаза марки АСУД 80. Если удельная площадь поверхности исходного нанопорошка алмаза марки АСУД 80 составляла 265 м²/г, то после двустадийной газофазной реконструкции поверхности наноалмазных порошков составила 301 м²/г. При этом объем пор увеличился 1,5 раза. Таким образом, получили нанопорошки алмаза с более развитой поверхностью.

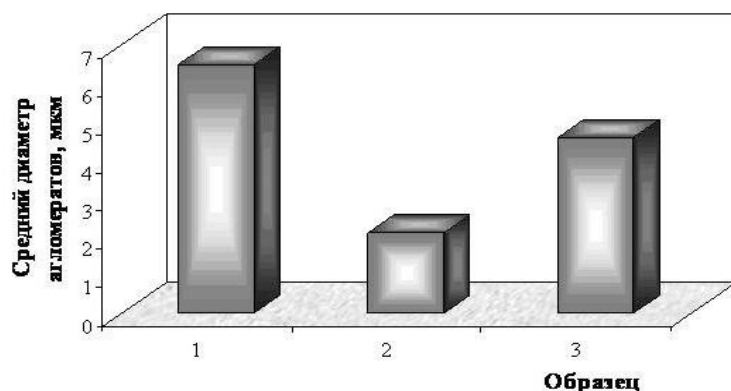


Рис. 3. Диаграмма средних диаметров частиц нанопорошков алмаза различных образцов

Значения среднего диаметра частиц нанопорошков алмаза образцов 1–3 сопоставлены на рис. 3.

Из данных рис. 3 следует, что средний диаметр частиц нанопорошков алмаза после двустадийной газофазной реконструкции поверхности нанопорошков алмаза уменьшается.

Из нанопорошков алмаза АСУД 99 (образец 3) изготовили водную суспензию

концентрацией 0,64% и объемом 250 мл. Исследовали седиментационную устойчивость этой суспензии во времени. В течение часа дважды выделился осадок, после чего суспензия приобрела устойчивость.

В осадках и готовой суспензии определили распределение агломератов алмазных частиц и их средний диаметр. Средний диаметр агломератов первого осадка составил 12,509 мкм, второго – 5,171 мкм, а готовой суспензии – 0,373 мкм.

Таким образом, после двустадийной температурной обработки в результате графитизации неалмазного углерода и последующего окисления в воздушной среде получили агломераты частиц нанопорошков алмаза со средним размером $d_{cp} = 0,403$ мкм, что

более чем в 5 раз меньше по сравнению со средним размером исходных порошков ($d_{\text{ср}} = 2,288$ мкм), а также устойчивые суспензии нанопорошков алмаза. Полученные суспензии переданы на кафедру экологии и технологии растительных полимеров Киевского политехнического института для изготовления фильтров.

Выводы

Изучено влияние графитизации поверхности нанопорошков алмаза в среде Ag при температуре 1000 °C с последующим окислением углерода кислородом в воздушной среде при температуре 450 °C на структуру и химическую однородность поверхностного слоя наноалмазов. Установлено, что в результате такой обработки удельная площадь поверхности нанопорошков алмаза увеличивается вследствие увеличения пористости слоя углерода sp^2 -гибридизации и увеличения стабильности водных суспензий на их основе.

Наведені результати реконструкції поверхні нанопорошків алмазу марок АСУД 99 і АСУД 80. Показано, що в результаті такого оброблення питомою площею поверхні нанопорошків алмазу збільшується внаслідок підвищення пористості шару вуглецю sp^2 -гібридизації, що сприяє підвищенню стабільності водних суспензій на їх основі.

Ключові слова: нанопорошки алмазу, адсорбційно-структурні характеристики, питомою площею поверхні, об'єм пор, пористість.

The results of reconstruction a surface nanopowders of diamond of the ASUD 99 and ASUD 80 brands are provided in the article. It is shown that as a result of such processing the specific surface area of nanopowders of diamond increases at the expense of increase in porosity of a layer of carbon of sp^2 -hybridization and that promotes increase in stability of water suspensions on their basis.

Key words: diamond nanopowders, adsorption and structural characteristics, specific surface area, volume of pores, porosity.

Литература

1. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом/ В.В. Даниленко. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.
2. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Волошин М. Н Детонационные алмазы в Украине // Физика твердого тела. –2004. – Т. 46. – № 4. – С. 585 – 591.
3. Новиков Н. В., Богатырева Г. П. Наноалмазы статического и детонационного синтеза и перспективы их применения // Сверхтвердые матер. – 2008. – № 2. – С. 3 – 12.
4. Наноалмазы: синтез, свойства, применение/ Н. В. Новиков, В. В. Даниленко, Г. П. Богатырева, В. И. Падалко // Труды международной Академии Контенант. – М.: КОНТЕНАНТ, 2010. – С. 4–22.
5. Олейник Г. С., Бочечка А. А. К механизму формирования наночастиц алмаза детонационного синтеза, получаемого из продуктов разложения взрывчатых веществ // Сверхтвердые матер. – 2008. – № 3. – С. 3 – 30.
6. Сорбционные свойства пористого дисперсного алмаза / И. И. Кулакова, В. В. Корольков, А. В. Карпец и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Сб. науч. тр. – Вып. 11. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008 – С. 123 – 129.
7. Стационарні режими каталітичного окиснення сажі / В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, В. Л. Бударін та ін.// Укр. хім. журн. – 2004. – Т. 70. №3 – С. 32 – 35.

Поступила 13.06.14