

УДК 621.921.343

Г. П. Богатырева¹, докт. техн. наук, Г. Д. Ильницкая¹, канд. техн. наук, М. А. Маринич¹, канд. хим. наук, А. Н. Соколов¹, канд. техн. наук, Е. В. Ищенко², Г. Г. Цапюк²; А. Г. Гонтарь¹, канд. физ.-мат. наук, В. Ю. Горохов¹; В. С. Лысаковский¹, канд. техн. наук, В. С. Шамраева², А. М. Куцай¹, канд. техн. наук

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

²Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ НА КАЧЕСТВО НАНОАЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

Представлены результаты низкотемпературного охлаждения 5 % суспензии наноалмазных порошков марки АСУД-99. Показано, что низкотемпературное охлаждение водной суспензии наноалмазных порошков позволяет снизить содержание кислородсодержащих функциональных групп в виде паров воды и монооксида углерода на поверхности этих порошков. В результате низкотемпературного охлаждения поверхность наноалмазных порошков очищается, что приводит к консолидации алмазных частиц с образованием агломератов со средним диаметром приблизительно в 25 раз превышающим средний диаметр агломератов исходного порошка. Это позволяет рекомендовать их в качестве адсорбентов для биологических сред. Показано, что агломераты алмазных частиц центральной части твердого образца наноалмазной суспензии после размораживания становятся более прочными и обладают абразивной способностью.

Ключевые слова: наноалмазы, низкотемпературное охлаждение, поверхность, консолидация.

Введение

Наноалмазные порошки широко применяют в медицине и в биологических средах в качестве адсорбентов. Одним из основных требований к качеству адсорбентов является чистота их поверхности. Физико-химические свойства нанодисперсных алмазных порошков связаны с химическим составом их поверхности и природой их функциональных групп [1-4]. Как правило, в объеме наноалмазных частиц атомы углерода имеют ковалентные σ -связи; атомы углерода на поверхности имеют незанятые орбитали ("свободные" валентности, "оборванные" связи). Чаще всего возможно насыщение этих валентностей различными атомами и функциональными группами с образованием различного функционального покрова [5, 6]. Результаты анализа термодесорбционных спектров показали, что основными продуктами термодесорбции, фиксируемыми на поверхности наноалмазной частицы, являются пары воды, атомарный и молекулярный кислород, монооксид углерода (СО) и диоксид углерода (СО₂) [7]. Актуальной проблемой является снижение содержания функциональных групп на поверхности частиц наноалмазных порошков.

Известно, что при определенных условиях замораживания большая часть воды кристаллизуется в чистом состоянии, что позволяет выделить после размораживания чистую беспримесную воду [8]. В этой связи представляет интерес исследование влияния низкотемпературного охлаждения водных суспензий наноалмазных порошков на поверхностные свойства этих порошков.

Цель настоящей работы - исследовать влияния низкотемпературного охлаждения водных суспензий наноалмазных порошков на физико-химические свойства наноалмазных порошков.

Методика эксперимента

Методика исследования была следующей. В пластиковые сосуды вместимостью 200 мл помещали 5 %-ю суспензию наноалмазных порошков марки АСУД-99 и замораживали до полной кристаллизации воды в морозильной камере. Параллельно при таких же условиях замораживали дистиллированную воду в пластиковом сосуде. После замораживания поэтапно размораживали (плавляли) твердые образцы воды и суспензию наноалмазных порошков с получением отдельных фракций воды и водных растворов суспензии наноалмазных порошков. В полученных продуктах разделения определяли рН воды и водных растворов суспензии наноалмазных порошков. В отдельных фракциях после плавления твердых образцов как чистой дистиллированной воды, так и суспензии дисперсных наноалмазов рН определяли по три раза. Оценивали рН по среднему значению. Наноалмазные порошки отдельных фракций, полученные в результате плавления твердого образца суспензии, высушивали. В полученных продуктах разделения определяли гранулометрические характеристики агломератов алмазных частиц с помощью лазерного микроанализатора «LMS-30» фирмы Seishin (Япония) и снимали термодесорбционные спектры паров

воды и монооксида углерода. Термодесорбционные спектры получали с помощью масспектрометра МИ 1201 в интервале температур 20 – 600 °С. Колебательные спектры исходных и модифицированных замораживанием наноалмазных порошков были записаны в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне на ИК-Фурье спектрометре «Nexus» компании «Nicolet» (США). Использовали приставку нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом Smart Accessory™. Для каждой пробы измеряли несколько спектров, в целях верификации полученных результатов.

Результаты и их обсуждение

После замораживания получили твердые образцы дистиллированной воды и 5%-й суспензии дисперсных наноалмазных порошков марки АСУД 99. Их фотографии после замораживания показаны на рис. 1.

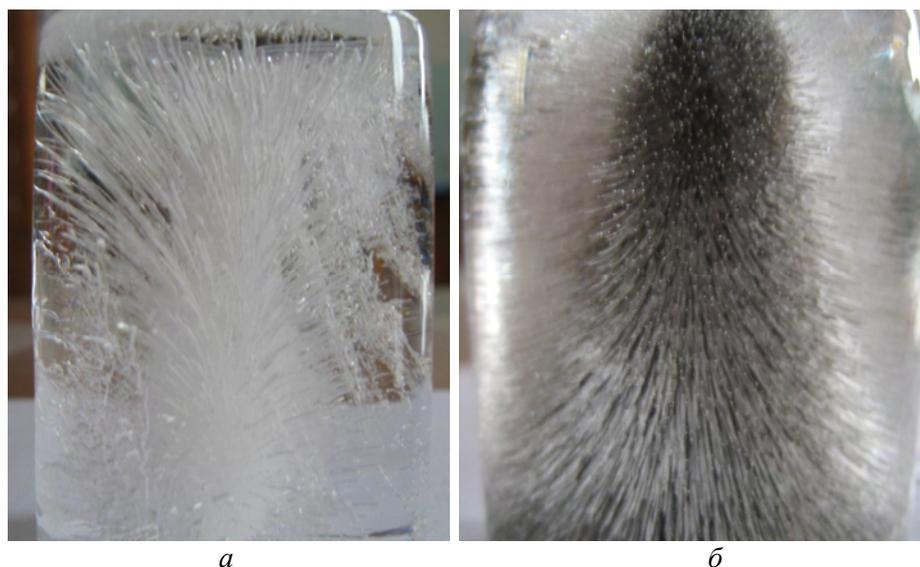


Рис. 1. Внешний вид после замораживания: а – дистиллированной воды; б – 5 % суспензии дисперсных наноалмазных порошков марки АСУД 99

Как видим, в результате кристаллизации воды образовались характерные объемные структуры с радикальными следами, образованными пузырьками воздуха растворенных в воде и адсорбированных на поверхности наноалмазных порошков. На рис. 1 б отчетливо просматриваются сконцентрированные в виде конуса наноалмазные частицы.

При размораживании твердого образца дистиллированной воды от верхних границ (1) к центральной части образца (3) получили три фракции разделения. В полученных продуктах разделения определяли рН растворов. Результаты определения рН воды приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения рН дистиллированной воды после плавления твердого замороженного образца

Наименование фракции разделения	Значение рН
1	5,12
2	5,22
3	1,17

Как следует из данных, приведенных в табл. 1 центральная зона № 3 имеет самое низкое значение рН, равное 1,17. Такое низкое значение рН свидетельствует о том, что в центре твердого образца (льдины) сконцентрировались основные примеси воды, ее загрязнения.

При размораживании твердого образца наноалмазной суспензии также от верхних границ к центральной части образца получили пять порций воды с наноалмазными порошками № 1 - № 5. В полученных продуктах разделения суспензии наноалмазных порошков определяли рН растворов и гистограммы распределения агломератов алмазных частиц разных зон плавления твердого образца 5% суспензии после замораживания.

На рис. 2 приведена гистограмма исходных наноалмазных порошков с средним размером агломератов 12,56 мкм.

На рис. 3 (а, б, в и г) представлены гистограммы распределения агломератов алмазных частиц разных зон плавления твердого образца 5 % суспензии после замораживания.

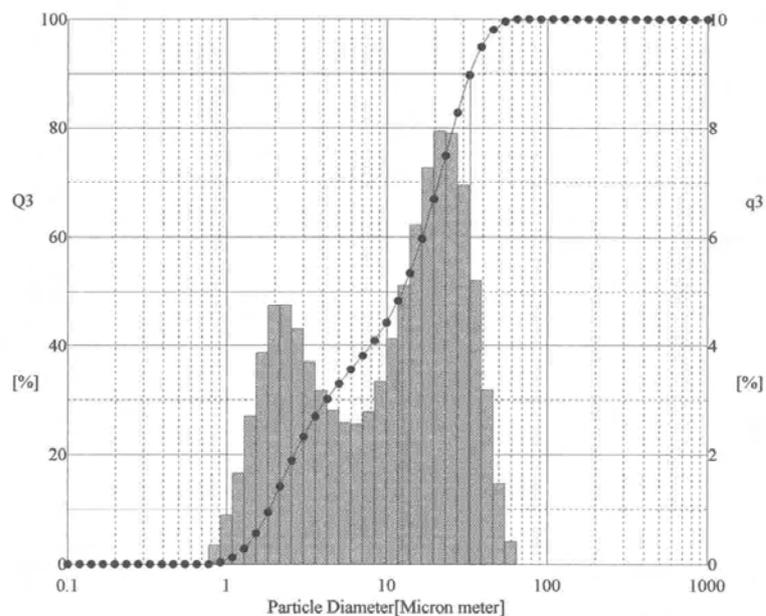


Рис. 2. Гистограмма исходных дисперсных наноалмазных порошков со средним размером конгломератов 12,5мкм

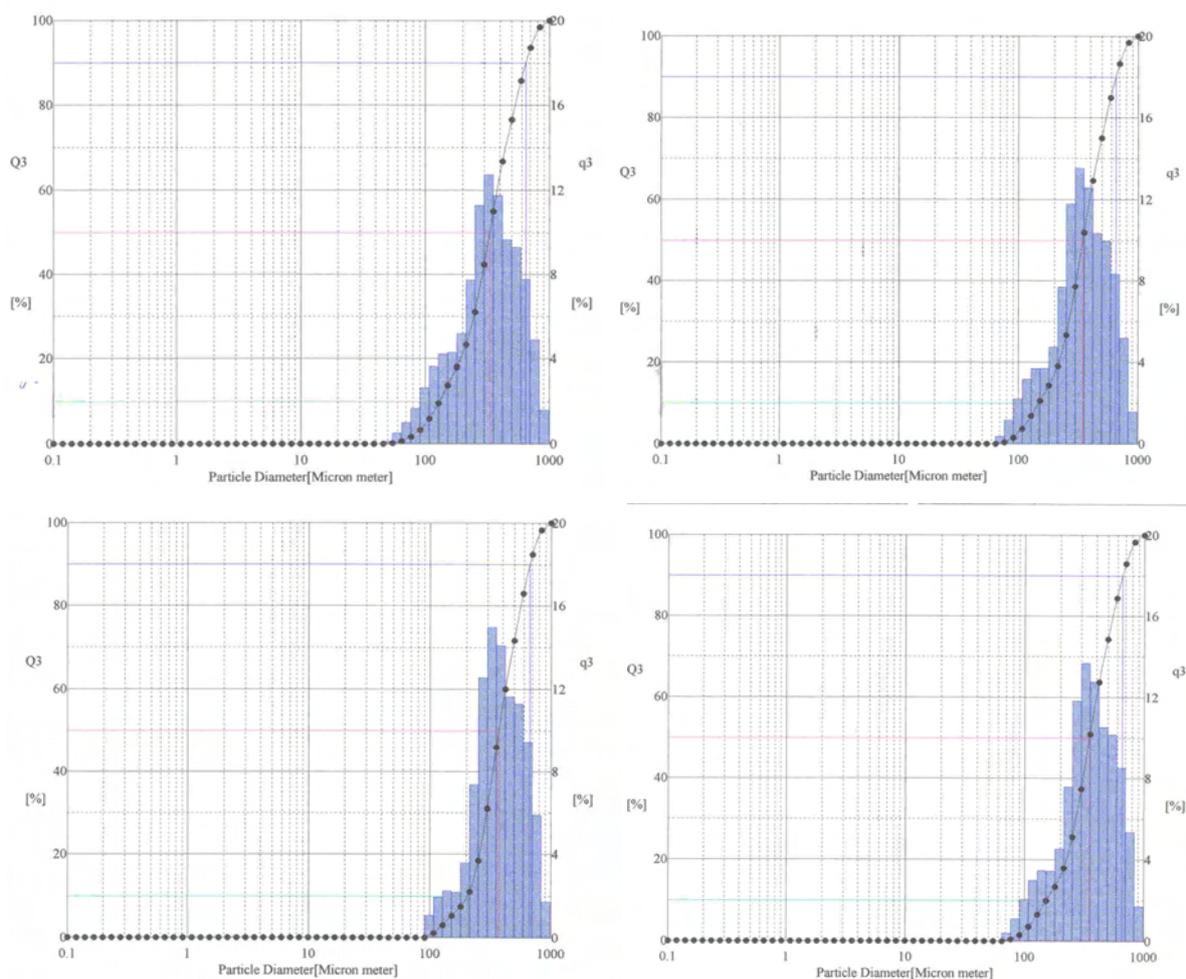


Рис. 3 Гистограммы дисперсных наноалмазных порошков, полученные для разных зон плавления 5 % суспензии дисперсных наноалмазных порошков марки АСУД 99 после замораживания в дистиллированной воде: а – 1; б – 3; в – 4 и г – 5

Из рис. 3 следует, что наноалмазные порошки, находящиеся в различных зонах твердого образца после оттаивания имеют высокие значения среднего диаметра агломератов. В наноалмазных порошках, выделенных в отдельные фракции, определяли их грансостав по размерам агломератов алмазных частиц и вычисляли средний размер агломератов алмазных частиц. Полученные результаты представлены в табл.2.

Таблица 2. Значения pH и средних размеров агломератов алмазных частиц 5 % суспензии дисперсных наноалмазных порошков марки АСУД 99 после оттаивания

Наименование фракции разделения	Значение pH	Средний размер агломератов алмазных частиц, мкм
1	7,32	332,65
2	6,82	–
3	7,05	346,81
4	6,60	373,25
5	5,18	351,45
Исходный	6,50	12,56

Из табл. 2 следует, что pH минимален в центральной зоне и равен 5,18. Величины среднего диаметра агломератов после оттаивания увеличивались более чем в 25 раз.

Такое существенное увеличение среднего диаметра агломератов алмазных частиц наноалмазных порошков после проведение процесса низкотемпературного охлаждения, по-видимому, связано с изменением поверхностных свойств этих порошков.

Были получены термодесорбционные спектры исходных наноалмазных порошков и порошков, извлеченных из 3 и 5 зон. На рис.4 и 5 приведены термодесорбционные спектры паров воды и монооксида углерода, полученные на исследованных образцах.

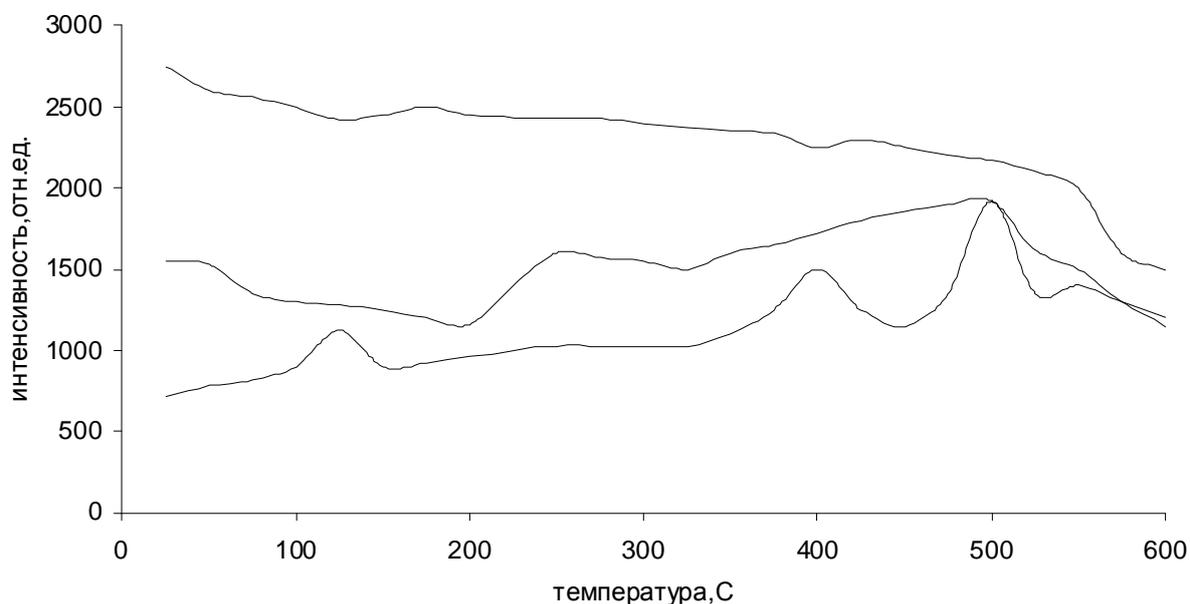


Рис. 4. Термодесорбционные спектры паров, полученные на исходных порошках АСУД 99 (1) и на образцах алмазов из зоны 3 (2) и зоны 5 (3) (3-верхний, 2-средний, 1-нижний).

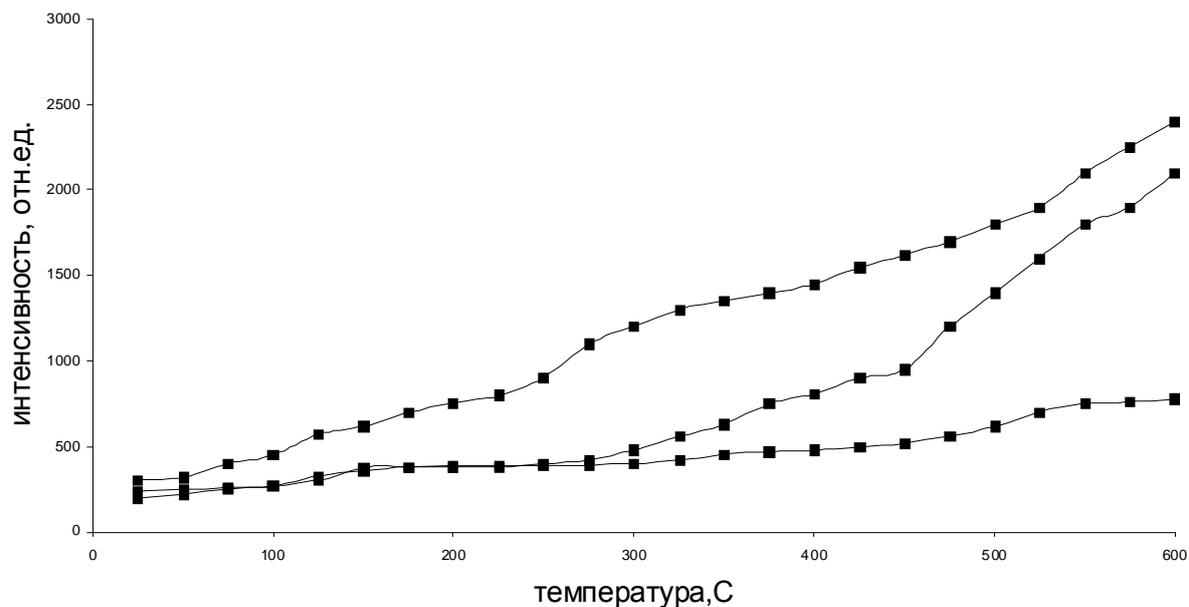


Рис.5. Термодесорбционные спектры монооксида углерода, полученные на исходных порошках АСУД 99 (1) и на образцах алмазов из зоны 3 (2) и зоны 5 (3) (3-верхний, 2-средний, 1-нижний)

Из рис. 4 и 5 следует, что интенсивность десорбции паров воды и монооксида углерода значительно снижена на образцах 3 и 5. Чем ближе алмазная зона расположена к центру (образец 5), тем поверхность порошков содержит меньшее количество паров воды и монооксида углерода. Таким образом, в результате замораживания наноалмазных порошков происходит очистка их поверхности за счет вытеснения кислородсодержащих групп с поверхности алмазных частиц.

В порошках 5-й и 3-й и исходной фракциях определяли физико-механические характеристики в виде абразивной способности. Абразивную способность определяли по методике ДСТУ 3292-95 (Приложение И) при сошлифовании медной пластинки. В исходных и порошках 3-й фракции абразивная способность отсутствовала, а в 5-й фракции (центральной части) составила 0,08 усл.ед.

ИК-спектры исходных наноалмазных порошков характеризуются следующими характеристическими полосами: при 3690 см^{-1} – валентные колебания изолированных групп – OH; при 3400 см^{-1} – валентные колебания групп – OH связанных водородными связями; при 2960 , 2925 и 2855 см^{-1} – группы CH_n ; при 1745 и 1630 см^{-1} – спектральные полосы обусловленные карбоксильными группами; при 2360 и 2340 см^{-1} – колебания функциональных групп CO_2 и деформационные колебания связанных водородными связями OH – групп (рис. 6).

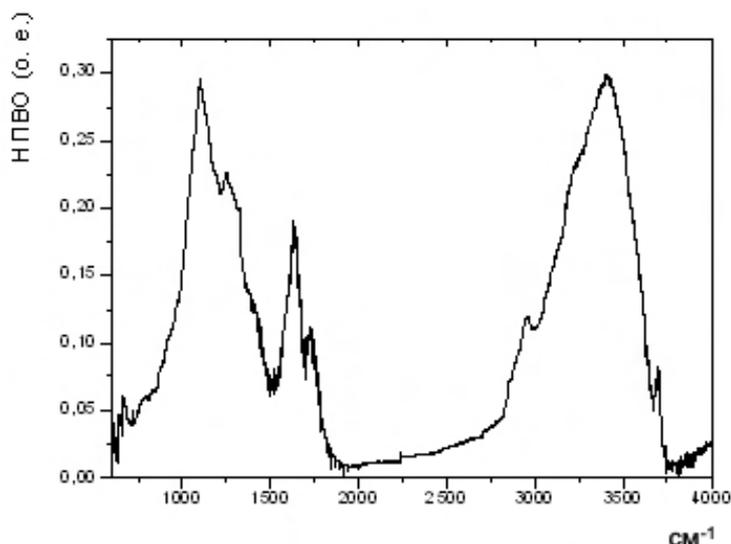


Рис. 6. Колебательный ИК-спектр исходного наноалмазного порошка

Особо необходимо отметить, что в рассмотренных нанопорошках интенсивность отклика гидроксильных групп, соизмерима с относительной интенсивностью других функциональных групп. В тоже время, даже в одном из последних патентов США [9], показываются исходные не модифицированные наноалмазные порошки с относительной интенсивностью колебательных полос характерных для гидроксильных групп в несколько раз больше интенсивности других функциональных групп.

Для образцов подвергнутых низкотемпературному охлаждению выделялось семь различных фракций из которых и измерялись их ИК спектральные характеристики. Типичный ИК НПВО спектр для фракции №7 полученной из центральной части замороженного образца показан на рис. 7. В пределах небольших вариаций все ИК НПВО спектры были типичными и характеризовались определенным снижением интенсивностей колебательных полос всех функциональных групп на поверхности наноалмазных зерен.

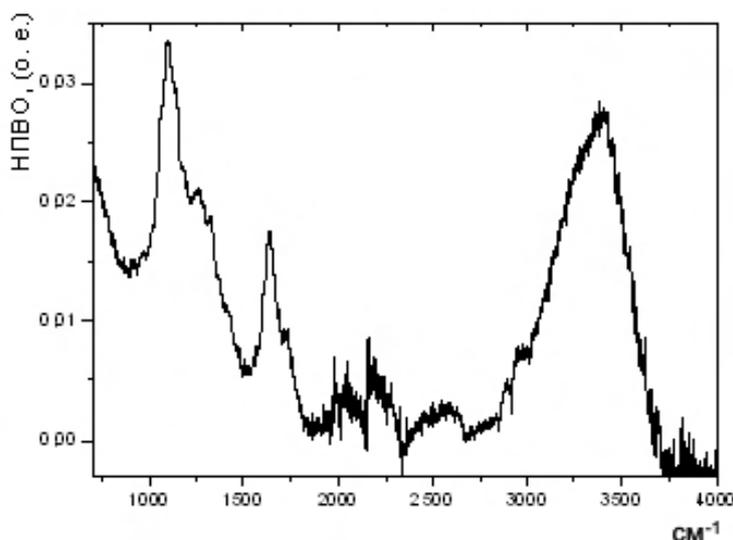


Рис. 7. Колебательный ИК-спектр наноалмазного порошка после низкотемпературного охлаждения фракция 7 из центральной части образца

Таким образом, процесс низкотемпературного охлаждения позволяет получить наноалмазные порошки с низкой активностью поверхности и большим средним диаметром, т. е. низкотемпературное охлаждение усиливает агломерацию наноалмазных порошков, что позволяет рекомендовать их в качестве адсорбентов для биологических сред.

Выводы

1. Низкотемпературное охлаждение водной суспензии наноалмазных порошков позволяет снизить содержание кислородсодержащих функциональных групп, находящихся в виде паров воды и монооксида углерода, на поверхности этих порошков.

2. В результате низкотемпературного охлаждения происходит очистка поверхности наноалмазных порошков, что приводит к консолидации алмазных частиц с образованием агломератов со средним диаметром приблизительно в 25 раз больше, чем средний диаметр агломератов исходного порошка, что позволяет рекомендовать их в качестве адсорбентов для биологических сред.

3. Показано, что агломераты алмазных частиц центральной части твердого образца наноалмазной суспензии после размораживания, становятся более прочными и обладают абразивной способностью.

Представлені результати низькотемпературного охолодження 5% суспензії наноалмазних порошків марки АСУД-99. Показано, що низькотемпературне охолодження водної суспензії наноалмазних порошків дозволяє знизити вміст кисневмісних функціональних груп у вигляді пари води і монооксиду вуглецю на поверхні цих порошків. В результаті низькотемпературного охолодження поверхня наноалмазних порошків очищується, що призводить до консолідації алмазних часток з утворенням агломератів із середнім діаметром, що приблизно в 25 разів перевищує середній діаметр агломератів вихідного порошку. Це дозволяє рекомендувати їх як адсорбентів для біологічних середовищ.

Показано, що агрегати алмазних частинок центральної частини твердого зразка наноалмазної суспензії після розморожування стають більш міцними і характеризуються абразивною здатністю.

Ключові слова: наноалмази, низькотемпературне охолодження, поверхня, консолідація.

The results of the cooling on low temperature of suspension of 5 % disperse nanodiamond powders of mark АСУД-99 are submitted in article. It is shown, that the cooling of water suspension nanodiamond powders allows lowering the contents functional groups contenting oxygen as pair's waters and monoxide of carbon on a surface of these powders. In result of the cooling there is a clearing of a surface nanodiamond powders that results in consolidation of diamond particles with formation of agglomerates with average diameter approximately in 25 times more than average diameter of agglomerates of an initial powde that allows recommending them in quality адсорбентов for biological environments. It is shown, that agglomerates of diamond particles of the central part of sample suspension nanodiamond powders after refreezing, become stronger and have abrasive ability

Key words: nanodiamonds, low-temperature cooling, surface, the consolidation.

Литература

1. Каталитические свойства Pd, Pd-Ag, Ag, нанесенных на алмазные субмикророшки / Г. П. Богатырева, Е. В. Ищенко, М. А. Маринич и др. // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 2. – С. 65–72.
2. Олейник Г. С., Бочечка А. А. К механизму формирования наночастиц алмаза детонационного синтеза, получаемого из продуктов разложения взрывчатых веществ // Сверхтвердые материалы. – 2008. – №3. – С. 3–30.
3. Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Panova A. N, Bazaliy G.A., Zrajjk G.G. Influence of surface modification of nanodispersied diamonds on its thermostability Тезиси С-П Nanocarbon and nanodiamond September`11-15, 2006.
4. 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. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008 – Вып. 11. – С. 123–129.
5. Chemical modification of the diamond surface using benzoyl peroxide and dicarboxylic acids / S. Ida, T. Tsubota, S. Tanii et al. // Langmuir. – 2003. – 19, N 23. – P. 9693–9698.
6. Inroad to modification of detonation nanodiamond / B. Spitsyn, J. Davidson, M. Gradoboev et al. // Diamond and Related Materials. 2006. – 15, N 2–3. – P. 296-299.
7. Новиков Н. В., Даниленко В. В., Богатырева Г. П., Падалко В. И. Наноалмазы: синтез, свойства, применение // Контенант: научно-технический и гуманитарный сборник МАК (РОМАК). – 2010. – Июнь. – С. 4 – 22.
8. Лаврик Н. В. Исследование эффективности очистки воды от частиц дисперсной фазы методом полного замораживания // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 727–730).
9. Пат. 7820130 США, МКИ С01В 31/06. Functionalization of nanodiamond powder through fluorination and subsequent derivatization reactions / V. N. Khabashesku, Yu Liu, J. L. Margrave et al. – Оpubл. 26.10.10.

Поступила 22.06.11