

УДК 666.233

## Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов

А. П. Кощев

*АЛЕКСЕЙ ПЕТРОВИЧ КОЩЕЕВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории адсорбции активных частиц ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: химия высокодисперсных углеродных материалов, детонационные наноалмазы, масс-спектрометрия.*

*105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, тел. (495)917-39-03 доб.16,  
E-mail koscheev@cc.nifhi.ac.ru*

### Введение

Детонационные наноалмазы (ультрадисперсные детонационные алмазы), являющиеся перспективным материалом для высокотехнологичных применений [1, 2], синтезируют методом детонации взрывчатых веществ в замкнутом объеме в инертной атмосфере с последующей химической экстракцией из углеродной шихты примесей и неалмазных форм углерода.

Стадия экстракции, условия проведения которой обычно различаются при получении наноалмазов разными производителями, определяет формирование специфических химических свойств поверхности ультрадисперсного порошка [3—6]. Как правило, на поверхности частиц детонационных наноалмазов присутствуют различные функциональные группы, природа и содержание которых зависят от особенностей данной технологии. В сущности предлагаемые различными производителями нанопродукты под общим названием «детонационные наноалмазы» представляют собой различные материалы. Неоднородность их состава и свойств часто приводит к невозможности положительного эффекта технологического применения детонационных наноалмазов.

Для снижения полифункциональности поверхности наноалмазов и получения преимущественно монофункционального поверхностного слоя их подвергают химической обработке (фторированию [7, 8], хлорированию [9, 10], гидрированию [11, 12] и другим видам обработки [13]). Можно осуществлять направленную функционализацию поверхности наноалмазов путем введения определенных химических групп, что позволяет модифицировать химическую активность продукта и управлять поведением наноалмазов в технологических процессах (см., например, обзор [14]).

Одной из важнейших задач, касающихся практического применения детонационных алмазов, является

обеспечение детальной характеристики (паспортизации) химических свойств поверхности наноалмазов как на стадии производства, так и при последующем направленном химическом модифицировании.

Для изучения химии поверхности твердых тел, включая высокодисперсные углеродные материалы, широко используется метод термодесорбционной масс-спектрометрии с программированным нагревом, дающий информацию о составе и термической стабильности поверхностных функциональных групп. Большое количество работ посвящено исследованию поверхности алмазных монокристаллов и микродисперсных порошков и только в нескольких публикациях упоминается об использовании этого метода для характеристики состава и термической стабильности функциональных групп на поверхности ультрадисперсных детонационных алмазов [4, 7, 15—17].








В предлагаемой работе рассмотрены результаты систематических исследований поверхностных свойств детонационных алмазов методом термодесорбционной масс-спектрометрии, проведенных в НИФХИ им. Л.Я. Карпова, с целью изучения возможностей этого метода для паспортизации химических свойств наноалмазов и создания основ «сертификации» химии поверхности наноалмазов.

### Основы метода термодесорбционной масс-спектрометрии и его применение для изучения поверхности алмазов

Метод термодесорбционной масс-спектрометрии заключается в программированном нагреве образца, обычно с постоянной скоростью, в вакууме (или инертной атмосфере) и в масс-спектрометрической регистрации газообразных продуктов десорбции с поверхности образца (адсорбированных молекул и продуктов разло-

Таблица 1

**Основные функциональные группы на поверхности кристаллов алмаза и продукты их терморазложения**

Поверхностные группы		Продукты термодесорбции
Гидридные		H <sub>2</sub> (900—1100 °C) *
Карбоксильные		CO <sub>2</sub> (200—400 °C)
Гидроксильные		CO (600—700 °C)
Лактонные		CO <sub>2</sub> (400—700 °C)
Ангидрида кислоты		CO+CO <sub>2</sub> (400—600 °C)
Эфирные		CO (вблизи 700 °C)
Карбонильные		CO (700—900 °C)

\* Температура десорбции.

жения поверхностных функциональных соединений). Метод характеризуется высокой чувствительностью и информативностью. Результаты измерений обычно представляют в виде температурных профилей (спектров термодесорбции) ионных фрагментов с различными массами в масс-спектре. Помимо информации о химическом составе поверхностных соединений и их концентрации, метод позволяет определять температурную зависимость скорости десорбции, термическую стабильность поверхностных групп и энергию активации соответствующих процессов.

Уже в первых работах по изучению методом термодесорбционной масс-спектрометрии взаимодействия кислорода [18], водорода и паров воды при повышенных температурах [19] с алмазными порошками было обнаружено несколько типов связей С—О и С—Н на поверхности кристаллов алмаза. В дальнейшем этот метод привлекали для изучения поверхности микро- и субмикродисперсных порошков алмаза, модифицированной путем окисления [20], гидрирования [21], хлорирования [22] и других видов обработок [23, 24]. Высокая чувствительность метода обеспечивает возможность изучения адсорбции кислорода [25], водорода [26] и других молекул [27—29] даже на поверхности монокристалла алмаза.

Полученные результаты в совокупности с данными других методов анализа (ИК спектроскопия и др.) и результатов исследования поверхности других углеродных материалов [30] позволили установить, в частности, что на поверхности кристаллов алмазов присутствуют различные кислород- и водородсодержащие группы, которые имеют различную термическую стабильность и разлагаются с образованием H<sub>2</sub>, СО и (или) СО<sub>2</sub> (табл.1).

В отношении использования термодесорбционной масс-спектрометрии для характеристики поверхности детонационных наноалмазов количество сообщений крайне ограничено и они носят в основном фрагментарный характер. В одной из первых работ [4] отмечено существенное различие составов продуктов десорбции в вакууме (углеводороды, хлор- и серосодержащие соединения) в области температур до 400 °С для образцов наноалмазов, очищенных по разным методикам. В работе [15] установлено, что для образцов наноалмазов, прогретых на воздухе, в азоте и водороде, метод показывает неодинаковые концентрации кислородсодержащих поверхностных групп. С помощью такого же подхода обнаружена сложная форма температурного профиля десорбции молекул воды с поверхности детонационных наноалмазов в интервале до 800 °С [31]. Исследовано влияние химической обработки наноалмазов на спектры термодесорбции H<sub>2</sub>O, HCl, кислорода при температуре до 600 °С [32]. В работе [33] показано, что основными продуктами термодесорбции в широком интервале температур (до 1100 °С) с поверхности наноалмазов различных типов являются H<sub>2</sub>O (100—600 °С), СО<sub>2</sub> (200—600 °С), СО (500—900 °С) и H<sub>2</sub> (свыше 800 °С), а также другие при-

мети, включая углеводороды. Аналогичный результат получен в [17].

Ниже представлены результаты детальных исследований химии поверхности детонационных наноалмазов, синтезированных в научных центрах России, методом термодесорбционной масс-спектрометрии, проведенных в НИФХИ им. Л.Я.Карпова. Все измерения выполнялись по единому протоколу, чтобы обеспечить возможность количественных сравнений. Преследовалась задача установить: 1) каковы «отпечатки пальцев», оставляемые в детонационных наноалмазах различными производителями, и 2) можно ли уничтожить память о происхождении наноалмазов.

**Термосорбционные исследования детонационных наноалмазов**

*Объекты исследования*

Исследовались образцы наноалмазов, производимые в различных научных центрах России. Детонационная технология получения образцов отличалась деталями, касающимися как непосредственно взрывного синтеза углеродной шихты, так и стадии отделения алмазной фазы путем обработки шихты минеральными кислотами. Исходные образцы характеризовали методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, термогравиметрии, элементного анализа, рентгеновского микрозондирования, масс-спектрометрии вторичных ионов. Исследовалась также седиментационная стойкость коллоидных растворов наноалмазов.

Целенаправленные исследования — определение возможности паспортизации нанопродукта и изыскание способов химической унификации поверхности нанодиазмов — проводили с использованием метода термодесорбционной масс-спектрометрии.

Рентгеноструктурный анализ не выявил существенных различий между образцами. На рентгенограммах образцов, аналогичных полученным в [34], наблюдаются уширенные линии, характерные для кубической решетки алмаза при среднем размере кристаллов 3—5 нм.

Алмазная  $sp^3$ -линия в спектрах комбинационного рассеяния (возбуждение на длине волны 514 нм) уширена (полуширина 30—40 нм) и смещена к  $1324\text{ см}^{-1}$  по сравнению с линией  $1332\text{ см}^{-1}$ , характерной для крупных алмазных кристаллов, что типично для наноструктурированных алмазов [34,35]. Величины уширения и сдвига линий соответствуют размеру кристаллитов 4—5 нм [34], что совпадает с оценкой по данным рентгеноструктурного анализа. В спектрах комбинационного рассеяния дополнительно наблюдается широкая асимметричная полоса вблизи  $1600\text{ см}^{-1}$  с полушириной  $\sim 100\text{ см}^{-1}$ , приписываемая графитообразному  $sp^2$ -углероду (G-пик) в нанодиазмах [34, 35]. Образцы несколько различались соотношением интенсивностей алмазной и графитовой полос спектра комбинационного рассеяния.

Данные термического анализа (термогравиметрии и дифференциального термического анализа, нагрев образцов на воздухе со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) не показали существенных различий в процессе окисления нанодиазмов различных типов. Заметное окисление с потерей массы начинается при температуре  $430\text{—}450\text{ }^\circ\text{C}$ , максимум приходится на область  $520\text{—}560\text{ }^\circ\text{C}$ . Удельная поверхность нанодиазных порошков слабо зависит от типа нанодиаза и составляет  $280\text{—}320\text{ м}^2/\text{г}$ .

Элементный анализ нанодиазов различных типов показал, что основными примесями являются Ca, Fe, Cr, Si, Cl и S, причем в некоторых образцах концентрация примеси может быть больше, чем в исходной детонационной шихте. Как было указано выше, содержание примесей определяется в основном экстракцией нанодиазов из детонационной углеродной шихты. Следует отметить, что несмотря на значительный разброс в составе и концентрации примесей суммарное заполнение поверхности этими примесями ультрадисперсных нанодиазов различных типов при средних размерах частиц порошка  $\sim 4\text{ нм}$  не превышает 0,05 монослоя, что на порядок ниже концентрации поверхностных функциональных групп.

Некоторое различие наблюдается также в объеме летучих продуктов, выделяющихся при нагревании образцов в вакууме до температуры  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  (начало интенсивной графитизации нанодиазов [1, 17]). При этом исключался вклад физически адсорбированных молекул, поскольку перед измерениями образцы подвергали длительному вакуумированию. Установлено, что объем выделяющихся газов может различаться в два раза для разных образцов нанодиазов при практически одинаковой их удельной поверхности. Потеря массы образцов, измеренная термогравиметрическим методом

при нагреве  $100\text{—}1100\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона, составляет  $7\text{—}15\%$ . Можно утверждать, что большая часть поверхности частиц нанодиазов покрыта соединениями, разлагающимися при нагревании.

Седиментационная устойчивость (измерение по скорости изменения оптического пропускания водных коллоидных растворов с содержанием нанодиазов  $0,02\%$  (масс.) существенно зависит от типа нанодиаза. В отдельных случаях полное осаждение осуществлялось за несколько часов, для некоторых образцов коллоидный раствор оставался стабильным в течение месяца. Не было выявлено отчетливых корреляций между седиментационной устойчивостью, с одной стороны, и концентрацией примесей и количеством летучих продуктов, с другой.

ИК спектры образцов, измеренные в режиме диффузного отражения (рис. 1), показали, что основные различия сводятся к интенсивности линии  $\text{C-H}$ -групп (вблизи  $2900\text{ см}^{-1}$ ) и, что более важно, к положению характерной линии  $\text{C-O}$ -групп ( $1700\text{—}1800\text{ см}^{-1}$ ). Последняя особенность свидетельствует о существенном различии структуры  $\text{C-O}$ -содержащих групп на поверхности алмаза, включая карбонильные, лактонные группы и ангидрида кислоты [20].

Основные свойства некоторых из исследованных образцов нанодиаза представлены в табл. 2.

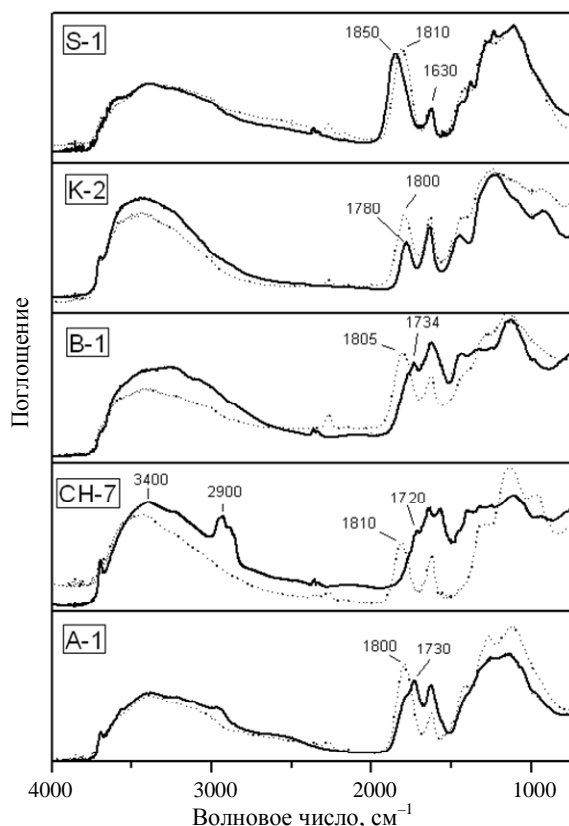


Рис. 1. ИК спектры детонационных нанодиазов различных типов.

Сплошные кривые — исходные образцы, пунктир — после прогрева образцов на воздухе при  $\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$

Некоторые свойства ультрадисперсных детонационных нанодiamondов различного происхождения

Образец <sup>1</sup> , поставщик	Условия синтеза; особенности очистки	Основные примеси <sup>2</sup> , %	Удельная поверхность <sup>3</sup> , м <sup>2</sup> /г	Содержание летучих продуктов <sup>4</sup> , отн. ед./г	Положение ИК-полосы С—О, см <sup>-1</sup>	Устойчивость водных коллоидных растворов
СН-7 (ВНИИТФ)	Замороженная вода; CrO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cr(0,32), Si (0,21), Fe, S	310	1,0	1720	+ (высокая)
S-1 (ВНИИТФ)	Замороженная вода; озон	Si(0,08), S(0,04), Fe(0,06)		2,2	1850	+ (очень высокая)
К-2 (Красноярский Госуниверситет)	Углекислый газ; В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub>	Ca(0,55), Fe (0,16), Cl (0,07), В	290	2,0	1780	+ (высокая)
В-1 (НПО «Алтай»)	Углекислый газ; HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S(0,4), Fe(0,38), Ca(0,1), Si (0,03)		2,1	1735 плечо 1760	– (низкая)
А-1 (ВНИИЭФ)	Вода; Смесь кислот + HF	Cl(0,9), Fe(0,15), S(0,06)	225—275*	1,2	1730 плечо 1790	+ (средняя)
А-2 (ВНИИЭФ)	Вода; CrO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Si(0,27), S(0,25), Cl(0,18), Cr	225—275*	0,9	1732	– (очень низкая)
G-1 («Plasmachem», Германия)	Углекислый газ; неизвестны	Ca(0,41), Fe(0,25), Si(0,28), Cl(0,06)		2,1	1786	+ (высокая)

<sup>1</sup> Названия образцов условные. <sup>2</sup> Примеси определяли методом рентгено-дисперсионного анализа и масс-спектрометрии вторичных ионов. <sup>3</sup> По методу тепловой десорбции азота на приборе ESM-51(\* данные производителя). <sup>4</sup> Полное количество газообразных продуктов, выделяющихся при нагреве до 1100 °С в вакууме и нормированное на величину для СН-7.

### Особенности термодесорбции из нанодiamondов

Спектры регистрировали с помощью монополярного масс-спектрометра МХ7304 в диапазоне масс 2—100 а.е.м. при программированном нагреве образцов (1—2 мг) со скоростью 10—20 °С/мин до 1100 °С в вакууме при постоянной откачке выделяющихся газов. Для всех исследованных образцов в газообразных продуктах обнаружено присутствие H<sub>2</sub>O (100—600 °С), CO<sub>2</sub> (200—600 °С), CO (500—1100 °С), H<sub>2</sub> и HCN (свыше 800 °С), как показано на рис. 2 для образцов двух типов, а в некоторых случаях также углеводороды (200—400 °С), HCl и SO<sub>2</sub> (400—600 °С). Количественные оценки показали возможность монослойного заполнения поверхности функциональными группами (высокая чувствительность термодесорбционного метода обеспечивает обнаружение одной поверхностной молекулы (группы), приходящейся на несколько десятков наночастиц).

Различие между исследованными образцами проявляется прежде всего в содержании и температурных профилях выделения CO и CO<sub>2</sub>. Спектры термодесорбции CO и CO<sub>2</sub> (рис. 3) в общем случае представляют собой суперпозицию нескольких десорбционных пиков с максимумами в интервале 300—1000 °С, каждый из которых соответствует разложению опреде-

ленных функциональных групп. Более тщательный анализ профилей термодесорбции может быть выполнен путем математической обработки кривых и их разложения на отдельные гауссовские компоненты [30] (см. вставку на рис. 3 для профиля термодесорбции CO из образца К-2, который удовлетворительно описывается

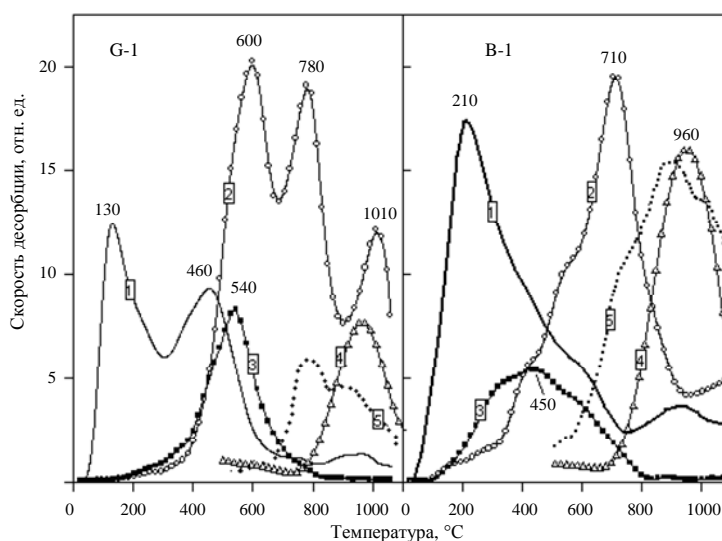
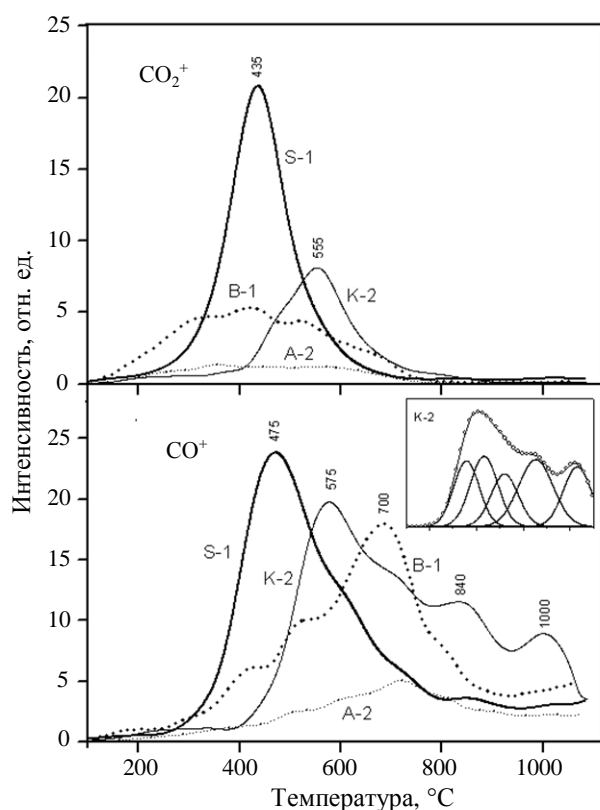


Рис. 2. Спектры термодесорбции летучих компонентов, выделяющихся при линейном нагреве образцов типов G-1 и B-1.

1 — H<sub>2</sub>O, *m/z* = 18, увеличено в 5 раз; 2 — CO, *m/z* = 28; 3 — CO<sub>2</sub>, *m/z* = 44; 4 — H<sub>2</sub>, *m/z* = 2; 5 — HCN, *m/z* = 27 (увеличено в 10 раз)



**Рис. 3.** Спектры термодесорбции ионных фрагментов  $\text{CO}^+$  ( $m/z = 28$ ) и  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z = 44$ ) с поверхности наноалмазов различных типов.

Вставка — разложение профиля десорбции  $\text{CO}$ , отображенного с учетом вклада ионного фрагмента  $\text{CO}^+$  в масс-спектре  $\text{CO}_2$ , на отдельные гауссовские пики

суперпозицией пяти полос с максимумами вблизи 560, 630, 720, 850 и 1020 °C и полушириной 110—150 °C). Высокотемпературные (свыше 800 °C) максимумы термодесорбции  $\text{CO}$  для образцов К-2 и G-1 коррелируют с большим содержанием кальция в этих образцах.

Выделение при линейном нагреве образцов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  и соответственно формирование спектров термодесорбции происходит, предположительно, по следующей упрощенной схеме. При низких температурах (до 400 °C) разлагаются карбоксильные группы с образованием  $\text{CO}_2$ . Далее в интервале 400—600 °C начинают разрушаться кислотнo-ангидридные группы с десорбцией  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Заметное выделение  $\text{CO}_2$ , наблюдаемое при 600—700 °C, может быть связано с разложением лактонных групп. Высокотемпературные максимумы (свыше 600 °C) десорбции  $\text{CO}$ , не сопровождающейся выделением  $\text{CO}_2$ , свидетельствуют о разложении эфирных, гидроксильных и карбонильных групп. При более строгом анализе процесса терморазложения функционального покрова необходимо учитывать, что при нагревании на поверхности алмаза может происходить трансформация кислородсодержащих групп (например, ангидридные группы при частичном разложении могут превращаться в лактоны и карбонилы [20]).

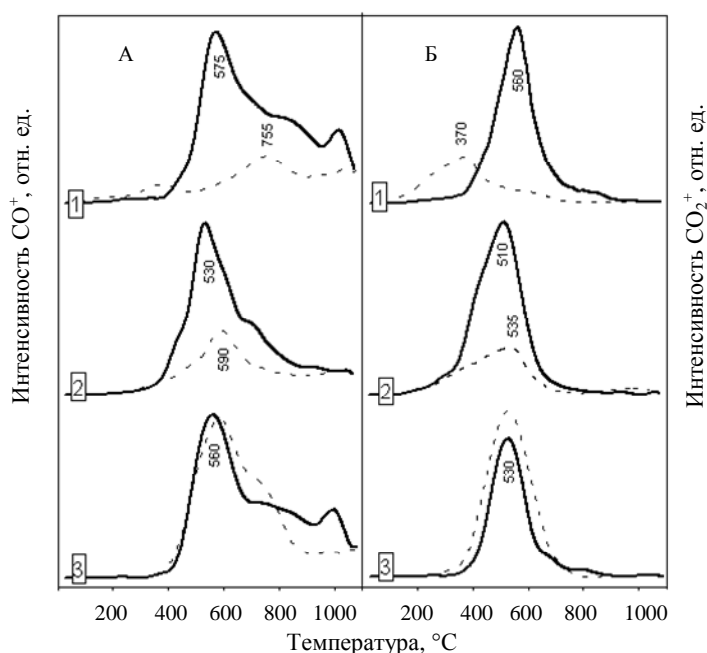
Существует соответствие между профилями термодесорбции  $\text{CO}$  для различных образцов и их ИК спектрами (см. рис. 1): чем выше волновое число полосы  $\text{CO}$ -группы вблизи 1800  $\text{cm}^{-1}$ , тем ниже температура разложения соответствующих поверхностных соединений с выделением  $\text{CO}$ . Метод термодесорбционной масс-спектрометрии более чувствителен, чем ИК спектроскопия к особенностям строения поверхностного функционального покрова наноалмазов, что иллюстрируется существенным различием профилей термовыделения  $\text{CO}$  для образцов G-1 и К-2 (см. рис. 2 и 3), характеризующихся практически одинаковыми ИК спектрами.

При исследовании седиментационной устойчивости коллоидных растворов детонационных наноалмазов не было обнаружено отчетливой корреляции ее с суммарным содержанием поверхностных функциональных групп, оцениваемым по скорости газовой выделению при пиролизе наноалмазов. Установлено, однако, что стабильность коллоидных растворов тем выше, чем больше суммарное количество  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , десорбирующихся в интервале температур 400—600 °C в результате разложения кислотнo-ангидридных и лактонных групп. Можно предположить, что седиментационная стабильность растворов наноалмазов определяется в основном концентрацией этих групп, придающих поверхности алмазных наночастиц кислотные свойства и обуславливающих появление отрицательного заряда на частицах наноалмазов в водных растворах, что препятствует агрегации частиц [36, 37]. Исключением является образец СН-7 с очень высокой степенью загрязнения поверхности углеводородными примесями [38], которые и определяют его высокую седиментационную стабильность.

Таким образом, ультрадисперсные детонационные алмазы, синтезированные по взрывной технологии и очищенные с некоторыми методическими различиями, отличаются друг от друга в основном концентрацией и структурой поверхностных функциональных кислородсодержащих групп, разлагающихся при пиролизе в вакууме и вносящих основной вклад в формирование летучей компоненты, содержание которой может достигать 15% от массы наноалмазного продукта. Температурные профили (спектры термодесорбции) могут рассматриваться как главные «отпечатки пальцев» технологии синтеза и очистки наноалмазов и использоваться для паспортизации ультрадисперсных наноалмазов различных типов и прогнозирования их поведения при технологическом применении.

#### *Влияние кислотной обработки на состояние поверхности наноалмазов*

Зависимость химических свойств поверхности детонационных алмазов от деталей технологии синтеза существенно снижает возможности их практического применения и ставит задачу унификации поверхностных свойств наноалмазов с целью получения «стандартного» продукта. Один из возможных путей решения этой задачи заключается в дополнительной поверхностной



**Рис. 4.** Влияние модифицирования поверхности наноалмазов К-2 (сплошные кривые) и СН-7 (пунктирные кривые) на спектры термодесорбции оксидов углерода:

А —  $\text{CO}^+$  ( $m/z = 28$ ); Б —  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z = 44$ ). 1 — исходные образцы; 2 — после химической обработки кислотами; 3 — после прогрева на воздухе при  $370\text{ }^\circ\text{C}$

модификации наноалмазов посредством обработки кислотами, аналогичной процедуре выделения наноалмазов из детонационной шихты. Была проверена продуктивность такого подхода на примере образцов четырех типов, существенно различающихся начальными поверхностными свойствами.

Все образцы подвергали одинаковой химической процедуре, включающей обработку в концентрированных минеральных кислотах и окисление хлорной кислотой [39]. Для исследованных образцов после химической обработки обнаружено увеличение «степени окисления» поверхности, проявляющееся в смещении максимумов термодесорбции  $\text{CO}$  к меньшим температурам, как показано на рис. 4 для образцов двух типов, и в увеличении общего количества оксидов углерода, десорбирующихся в интервале  $400\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$  (в  $\sim 2$  раза для К2 и в  $\sim 5$  раз для СН-7).

Вместе с тем, как выяснилось, модифицирование поверхности путем кислотной обработки не стирает полностью различий начальных свойств образцов, проявляющихся в различии концентрации и структуры кислородсодержащих групп, разлагающихся при пиролизе с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Профили термодесорбции как  $\text{CO}_2$ , так и  $\text{CO}$  для химически обработанных образцов разных типов оказались существенно неодинаковыми. В частности, максимумы термодесорбции  $\text{CO}$  наблюдаются при 530 и 590  $^\circ\text{C}$ , для обработанных образцов К2 и СН-7, соответственно, а суммарное количество десорбируемых оксидов углерода различается более чем в два раза для этих образцов. Это свидетельствует о

влиянии начальных свойств поверхности частиц наноалмазов на конечные свойства после «стандартной» процедуры химической модификации, по крайней мере, использованного типа.

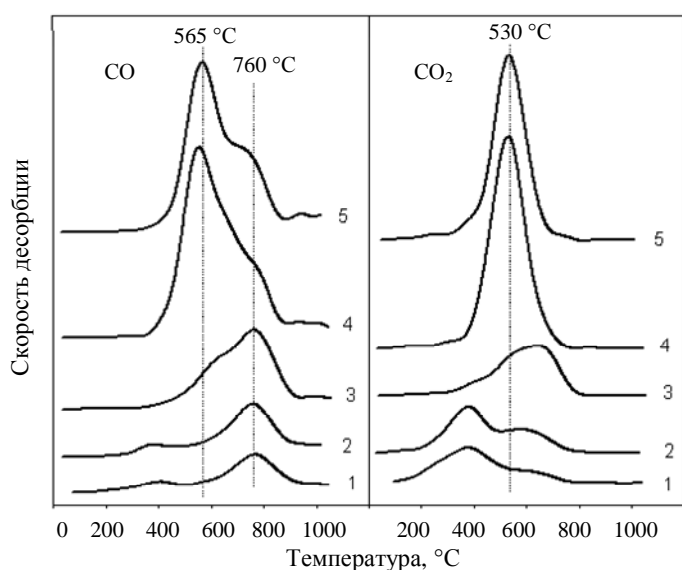
Другая особенность химически обработанных наноалмазов связана с обнаружением хлора, десорбирующегося в виде  $\text{HCl}$  в температурном интервале  $400\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$  [38] и вносимого в образец, вероятно, при обработке кислотами  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4$ . Содержание хлора изменяется в широких пределах в зависимости от типа наноалмазов и тем выше, чем ниже степень «окисления» поверхности. Это может свидетельствовать о существенно различающейся активности (взаимодействии с хлорсодержащими кислотами) детонационных наноалмазов различных типов.

Таким образом, унификация поверхностных свойств наноалмазов путем дополнительной химической обработки если и возможна, то лишь в случае «жестких» и длительных режимов обработки.

#### *Модификация поверхности наноалмазов термическим окислением*

Как было продемонстрировано ранее [33], термическая обработка ультрадисперсных детонационных алмазов на воздухе при температурах до  $450\text{ }^\circ\text{C}$  — простой и эффективный способ модифицирования состава и структуры кислородсодержащих поверхностных групп. Как показывают спектры термодесорбции  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  из образцов СН-7 и К-2, снятые после их прогрева на воздухе в течение 60 мин при  $370\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4, спектры 3А и 3Б), в отличие от кислотной обработки мягкое окисление кислородом приводит к удовлетворительному уровню «унификации» структуры и содержания кислородсодержащих групп, о чем свидетельствует сходство профилей термодесорбции, включая положение максимумов и количество выделяющихся оксидов углерода. Основным недостатком такого способа модифицирования является сохранение нелетучих примесей (соединений металлов), что для образца К-2 проявляется в сохранении высокотемпературного ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) пика десорбции  $\text{CO}$ , связываемого предположительно с присутствием примесного кальция.

Возможность унификации состояния окисления поверхности наноалмазов путем термообработки на воздухе подтверждается данными ИК спектроскопии (см. рис. 1) для различных образцов, прогретых в атмосфере воздуха в течение 5—10 мин при температуре  $440\text{--}460\text{ }^\circ\text{C}$ . После термоокисления полоса поглощения  $\text{C—O}$ -связей, имеющая максимум в широком интервале,  $1720\text{ см}^{-1}$  (для образца СН-7) —  $1850\text{ см}^{-1}$  (для образца S-1), что отражает существенно различную структуру кислородсодержащих групп, имеет практически одинаковое положение ( $1800\text{--}1810\text{ см}^{-1}$ ) независимо от типа наноалмаза.



**Рис. 5.** Эволюция профилей термодесорбции CO и CO<sub>2</sub> для наноалмаза CH-7 после прогрева на воздухе при различных температурах: 1 — исходный образец; 2 — температура прогрева 200 °С; 3 — 300 °С; 4 — 400 °С; 5 — 450 °С

Метод термодесорбционной масс-спектрометрии может быть успешно использован для определения оптимального режима (температуры и продолжительности) термоокислительной обработки наноалмазов и контроля состояния окисленной поверхности. Рис. 5 демонстрирует эволюцию профилей термодесорбции CO и CO<sub>2</sub> при повышении температуры прогрева образца CH-7 на воздухе в течение 40 мин. Заметное модифицирование поверхности (увеличение скорости десорбции CO<sub>2</sub> и CO вблизи 600 °С) наблюдается в случае прогрева образца уже при температуре 300 °С (рис. 5, кривые 3). Основные изменения происходят в интервале 300—400 °С. Прогрев при более высоких температурах нецелесообразен, поскольку при этом возможны существенная потеря массы образцов и увеличение концентрации нелетучих примесей (соединения металлов) на поверхности за счет выгорания алмазной фазы.

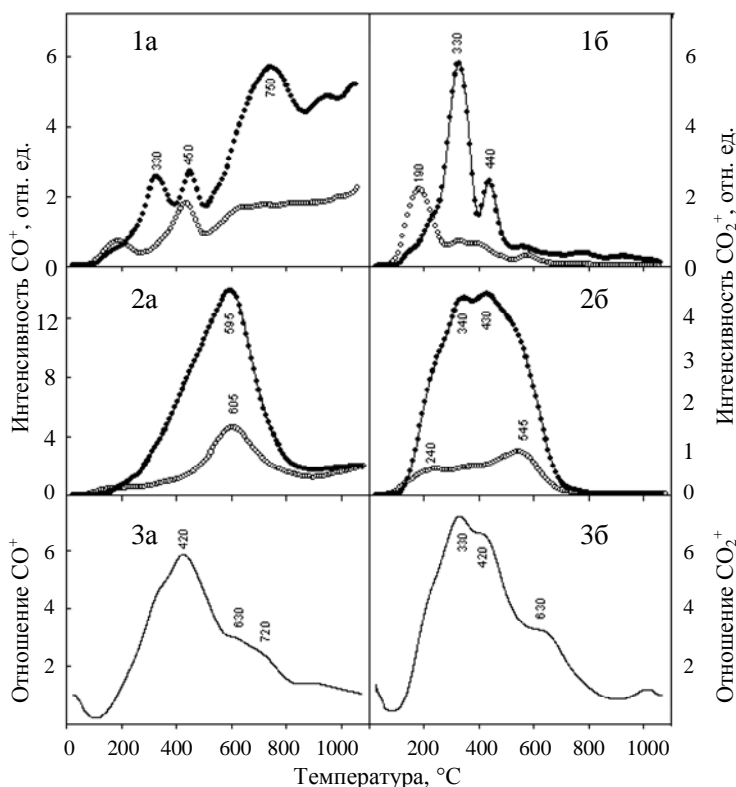
*Зависимость поверхностных свойств наноалмазов от свойств детонационной углеродной шихты*

Одним из очевидных на первый взгляд подходов к получению унифицированного наноалмазного продукта из детонационной углеродной шихты могло бы быть использование одинаковой процедуры экстракции в производстве наноалмазов. Эта возможность была проверена на примере алмазосодержащей детонационной шихты типов CH7-ST и K2-ST («сырье» для получе-

ния наноалмазов CH-7 и K-2), синтезированных взрывом в замороженной воде и в среде углекислого газа, соответственно.

Экстракцию проводили по многоступенчатой процедуре [40], включающей микроволновую обработку в смесях кислот HCl, HNO<sub>3</sub> и HF, промывку в растворах AlCl<sub>3</sub> и HCl, коллоидное разделение в H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Эффективность такой процедуры была изучена на примере извлечения наноалмазов из вещества метеоритов [41]. Некоторые результаты приведены на рис. 6.

Основными продуктами термодесорбции с поверхности исходной шихты являются CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Фиксируется также выделение углеводородов (200—500 °С), H<sub>2</sub> и HCN (выше 900 °С). Скорости десорбции и формы температурных профилей различных компонентов существенно зависят от типа шихты. В частности, кривые термодесорбции CO и CO<sub>2</sub> содержат несколько максимумов (рис. 6, спектры 1а, 1б), свидетельствующих о существовании различных типов поверхностных кислородсодержащих групп, структура и концентрация которых сильно зависят от типа шихты, т. е. от условий детонационного синтеза. В целом можно утверждать, что



**Рис. 6.** Спектры термодесорбции ионных фрагментов CO<sup>+</sup> (1а, 2а) и CO<sub>2</sub><sup>+</sup> (1б, 2б) из детонационной шихты K2-ST и CH-ST и из наноалмазов K2-DM и CH7-DM.

1а, 1б — шихта; 2а, 2б — наноалмазы. Кривые с заполненными символами относятся к типу K-2, с открытыми символами — к CH-7; 3а — соотношение между скоростями десорбции CO для K2-DM и CH7-DM; 3б — то же для десорбции CO<sub>2</sub>

«степень окисления» шихты K2-ST значительно больше, чем в случае CH7-ST.

Экстракция коренным образом изменяет профиль термодесорбции (рис. 6, спектры 2а, 2б), в некоторой степени сглаживая различия начальных свойств шихты двух типов. Вместе с тем результаты свидетельствуют о заметном различии свойств поверхности наноалмазов CH7-DM и K2-DM, выделенных из шихты K2-ST и CH-ST, соответственно. Прежде всего, суммарное количество десорбирующихся CO и CO<sub>2</sub> больше из наноалмаза K2-DM, как и для исходной шихты этого типа. Кроме того, формы профилей термодесорбции также заметно различаются, что показывают температурные зависимости отношения скоростей десорбции CO и CO<sub>2</sub> для экстрагированных наноалмазов K2-DM и CH7-DM (рис. 6, кривые 3а, 3б). Наличие нескольких максимумов на этих кривых вблизи 330, 420, 630, 720 °С свидетельствует о том, что относительные концентрации различных кислородсодержащих групп (карбокисильные, ангидрида кислоты, карбонильные и др.) неодинаковы на поверхности CH7-DM и K2-DM. Дополнительное различие проявляется в концентрации хлора, десорбирующегося в виде HCl (400—700 °С) и вносимого в процессе экстракции [40]. Как и в случае химически обработанных образцов CH-7 и K-2, содержание хлора максимально для выделенных наноалмазов CH7-DM.

Таким образом, даже при одинаковой процедуре экстракции поверхностные свойства конечного нанопродукта во многом определяются свойствами исходной детонационной шихты, в свою очередь зависящими от условий проведения взрывного синтеза. Это может быть связано с различием химической активности детонационных наноалмазов различных типов, проявляющейся в реакциях с веществами при экстракции из шихты. Известно, что химическая активность поверхности алмаза в различных средах зависит от атомной структуры (кристаллической ориентации) поверхности [42, 43]. Известно также, что условия детонационного синтеза оказывают влияние на форму нанокристаллов [44] и структуру их поверхностного покрова [34, 45]. Поэтому можно предположить, что различие активности ультрадисперсных детонационных наноалмазов, синтезируемых в различных условиях, определяется «наследственными» признаками (тонкие особенности кристаллического строения наночастиц), которые формируются на стадии детонационного синтеза и слабо изменяются под действием «стандартных» процедур извлечения нанопродукта из шихты.

### Заключение

Приведенные данные демонстрируют возможности термодесорбционной масс-спектрометрии как аналитического метода исследования химии поверхности детонационных наноалмазов. Различные типы детонационных наноалмазов различаются в основном концентрацией, составом и структурой поверхностных функциональных групп, разлагающихся с образованием летучих

продуктов в разных температурных интервалах и представляющих собой «отпечатки пальцев» процессов синтеза и химической очистки нанопродукта. Температурные профили летучих продуктов терморазложения, измеряемые методом термодесорбционной масс-спектрометрии, можно рассматривать как «химические паспорта» наноалмазов, содержащие информацию об индивидуальных их особенностях, а также об изменениях функционального поверхностного покрова наночастиц в результате химической модификации.

Что касается проблемы унификации поверхности детонационных наноалмазов, то она вряд ли может быть решена путем проведения дополнительной химической очистки наноалмазов, аналогичной применяемой для экстракции наноалмазов из детонационной шихты в производстве нанопродукта. Такая обработка не стирает в полной мере различий поверхностных свойств исходных наноалмазов. Более того, использование одинаковой «стандартной» процедуры для экстракции нанопродукта из детонационной шихты различных типов также не приводит к необходимому уровню «унификации» химии поверхности наноалмазов. На этом основании можно предположить, что химическая активность детонационных наноалмазов определяется стойкими «наследственными» признаками, формирующимися на стадии взрывного синтеза и сохраняющимися после стандартных процедур экстракции, используемых в производстве нанопродукта.

Модифицирование поверхности частиц наноалмазов путем термического окисления на воздухе может рассматриваться как наиболее простой и эффективный способ унификации химических свойств поверхности наноалмазов, по крайней мере в отношении кислородсодержащих функциональных групп.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Долматов В.Ю. Успехи химии, 2001, т. 70, № 7, с. 607—626.
2. Ultrananocrystalline diamond: Synthesis, properties and applications. Eds. O. Shenderova, D. Gruen. NY, William-Andrew Publishing, 2006.
3. Mitev D., Dimitrova R., Spassova M., Minchev Ch., Stavrev S. Diam. Relat. Mater., 2007, v. 16, p. 776—780.
4. Kuznetsov V.L., Aleksandrov M.N., Zagoruiko I.V., Chuvilin A.L., Moroz E.M., Kolomiichuk V.N. e. a. Carbon, 1991, v. 29, p. 665—668.
5. Mironov E., Koretz A., Petrov E. Diam. Relat. Mater., 2002, v. 11, p. 872—876.
6. Jiang T., Xu K. Carbon, 1995, v. 33, p. 1663—1671.
7. Liu Y., Gu Z.N., Margrave J.L., Khabashesku V.N. Chem. Mater., 2004, v. 16, p. 3924—3930.
8. Ray M.A., Shenderova O., Hook W., Martin A., Grishko V., Tyler T., Cunningham G.B., McGuire G. Diam. Relat. Mater., 2006, v. 15, p. 809—812.
9. Spitsyn B.V., Davidson J.L., Gradoboev M.N., Galushko T.B., Serebryakova N.V., Karpukhina T.A., Kulakova I.I., Melnik N.N. Ibid., 2006, v. 15, p. 296—299.



10. Лисичкин Г.В., Корольков В.В., Тарасевич Б.Н., Кулакова И.И., Карпунин А.В. Изв. АН. Сер. хим., 2006, № 12, с. 2130—2137.
11. Кулакова И.И. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2004, т. 48, № 5, с. 97—106.
12. Yeganeh M., Coxon P.R., Brieva A.C., Dhanak V.R., Šiller L., Butenko Yu.V. Phys. Rev. B, 2007, v. 75, p. 155404—155411.
13. Krueger A., Stegk J., Liang Y., Lu L., Jarre G. Langmuir, 2008, v. 24, № 8, p. 4200—4204.
14. Krueger A. J. Mater. Chem., 2008, v. 18, p. 1485—1492.
15. Jiang T., Xu K., Ji S. Ibid., 1996, v. 92, № 18, p. 3401—3406.
16. Богатырева Г.П., Маринич М.А., Ищенко Е.В., Гвяздовская В.Л., Базалий Г.А., Олейник Н.А. Физика тв. тела, 2004, т. 46, вып. 7, с. 718—721.
17. Butenko Yu.V., Kuznetsov V.L., Paukshtis E.A., Stadnichenko A.I., Mazov I.N., Moseenkov S.I., Boronin A.I., Kosheev S.V. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2006, v. 14, p. 557—564.
18. Matsumoto S., Kanda H., Sato Y., Setaka N. Carbon, 1977, v. 15, № 5, p. 299—302.
19. Matsumoto S., Setaka N. Ibid., 1979, v. 17, № 6, p. 485—489.
20. Ando T., Yamamoto K., Ishii M., Kamo M., Sato Y. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, v. 89, № 19, p. 3635—3640.
21. Ando T., Ishii M., Kamo M., Sato Y. Ibid., 1993, v. 89, № 11, p. 1783—1789.
22. Ando T., Rawles R.E., Yamamoto K., Kamo M., Sato Y., Nishitani-Gamo M. Diam. Relat. Mater., v. 5, № 10, 1996, p. 1136—1142.
23. Тапраева Ф.М., Пушкин А.Н., Кулакова И.И., Руденко А.П., Крук В.Б. Ж. физ. химии, 1989, т. 63, № 10, с. 2661—2666.
24. Semchinova O., Uffmann D., Neff H., Smirnov E.P. J. Europ. Ceram. Soc., 1996, v. 16, № 7, p. 753—758.
25. Bobrov K., Shechter H., Hoffman A., Folman M. Appl. Surf. Sci., 2002, v. 196, p. 173—180.
26. Su C., Lin J.-C. Surf. Sci., 1998, v. 406, p. 149—166.
27. Hadenfeldt S., Benndorf C. Surf. Sci., 1998, v. 402—404, p. 227—231.
28. Yamada T., Chuang T. J. Appl. Surf. Sci., 2003, v. 211, p. 31—47.
29. Ikeda Y., Saito T., Kusakabe K., Morooka Sh., Maeda H., Taniguchi Y., Fujiwara Y. Diam. Relat. Mater., 1998, v. 7, № 6, p. 830—834.
30. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Órfão J.J.M. Carbon, 1999, v. 37, № 9, p. 1379—1389.
31. Ji S., Jiang T., Xu K., Li S. Appl. Surf. Sci., 1998, v. 133, № 4, p. 231—238.
32. Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А., Олейник Н.А., Ищенко Е.В., Гвяздовская В.Л. Физика тв. тела, 2004, т. 46, вып. 4, с. 649—651.
33. Koscheev A.P., Panin I.A., Ott U. Meteor. Planet. Sci., 1998, v. 33, № 4, p. A88.
34. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Давыдов В.Ю., Певцова Ю.А. Физика тв. тела, 1997, т. 39, вып. 6, с. 1125—1134.
35. Yoshikawa M., Mori Y., Obata H., Maegawa M., Katagiri G., Ishida H., Ishitani A. Appl. Phys. Lett., 1995, v. 67, p. 694—696.
36. Sappok R., Boehm H.P. Carbon, 1968, v. 6, p. 283—293.
37. Чиганова Г.А. Коллоидный ж., 2000, т. 62, № 2, с. 272—277.
38. Кощев А.П., Горохов П.В., Громов М.Д., Перов А.А., Омм У. Ж. физ. химии, 2008, т. 82, № 10, с. 1908-1914.
39. Koscheev A.P., Serzhantov A.E., Merchel S., Ott U., Guillois O., Reynaud C. Lunar and Planetary Science XXXIV, 2003, Abstract #1287, Lunar and Planetary Institute, Houston (CD-ROM).
40. Koscheev A.P., Zaripov N.V., Ott U. Lunar and Planetary Science XXXIV, 2005, Abstract #1406, Lunar and Planetary Institute, Houston (CD-ROM).
41. Merchel S., Ott U., Herrmann S., Spettel B., Faestermann T., Knie K., Korschinek G., Rugel G., Wallner A. Geochim. Cosmochim. Acta, 2003, v. 67, p. 4949—4960.
42. Cheng C.-L., Chang H.-C., Lin J.-C., Song K.-J., Wang J.-K. Phys. Rev. Lett., 1997, v. 78, p. 3713—3716.
43. de Theije F.K., Roy O., van der Laag N.J., van Enckevort W.J.P. Diam. Relat. Mater., 2000, v. 9, p. 929—934.
44. Chen P., Huang F., Yun Sh. Carbon, 2003, v. 41, № 11, p. 2093—2099.
45. Iakoubovskii K., Baidakova M.V., Wouters B.H., Stesmans A., Adriaenssens G.J., Vul' A.Ya., Grobet P.J. Ibid., 2000, v. 9, p. 861—865.