

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ В ВАКУУМЕ

Г. А. Гусаков^{1*}, А. А. Луговский², А. П. Луговский¹,
М. П. Самцов¹, В. А. Пархоменко², И. И. Азарко¹

УДК 535.375.5;535.34;548.736.15

¹ НИИ прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ, 220045, Минск, Беларусь; e-mail: gga68@rambler.ru

² Учреждение БГУ “Республиканский центр проблем человека”, Минск, Беларусь; e-mail: lugovski@bsu.by

(Поступила 4 июня 2019)

Изучено влияние температуры вакуумного отжига при давлении 10^{-2} Па на структуру и функциональный состав поверхности ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза (УДА). На основании исследования спектров комбинационного рассеяния и ИК поглощения, рентгенодифракционного анализа и электронного парамагнитного резонанса образцов УДА установлено, что вакуумный отжиг при $T \leq 750$ °С не влияет на структуру алмазных наночастиц, при более высоких температурах отжига на поверхности частиц начинается активное образование аморфного sp^2 -гибридизированного углерода. Отжиг при температуре 1050 °С приводит к полной графитизации поверхности УДА с сохранением алмазной структуры ядра частиц. При отжиге в интервале 660—750 °С на поверхности УДА наблюдается минимальное количество функциональных групп, при этом поверхность сохраняет высокую активность.

Ключевые слова: ультрадисперсный алмаз, поверхностные функциональные группы, вакуумный отжиг.

The effect of the vacuum annealing temperature on the structure and functional composition of the surface of ultradispersed diamond (UDD) produced by detonation synthesis was studied using Raman scattering, IR absorption, X-ray diffraction analysis and electron paramagnetic resonance. It was established that vacuum annealing at $T \leq 750$ °C does not affect the structure of diamond nanoparticles; at higher annealing temperatures, the formation of amorphous sp^2 -hybridized carbon begins on the surface of the particles. Annealing at a temperature of 1050 °C leads to complete graphitization of the UDD surface with preservation of the diamond structure of the nucleus of the particles. During annealing in the temperature range of 650—750 °C, the minimum of functional groups is observed on the UDD surface, while the surface retains high activity.

Keywords: ultradispersed diamond, structure, surface functional groups, vacuum annealing.

Введение. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА) из-за своих размеров (единицы нм) обладают комплексом уникальных физико-химических свойств, что обуславливает значительный интерес к данному материалу с точки зрения применения его в нанотехнологиях. Большая активная поверхность частиц УДА с различным функциональным составом делают этот материал перспективным для решения задач гетерогенного катализа, создания новых композитных материалов, а также в качестве платформы для использования в биологии, для диагностики и лечения болез-

MODIFICATION OF THE ULTRADISPERSED DIAMONDS SURFACE BY VACUUM HEAT TREATMENT

G. A. Gusakov^{1*}, A. A. Lugovski², A. P. Lugovski¹, M. P. Samtsov¹, V. A. Parhomenko², I. I. Azarko¹
(¹ A. N. Sevchenko Research Institute for Applied Physical Problems, Belarusian State University, Minsk, 220045, Belarus; e-mail: gga68@rambler.ru; ² Institute of the Belarusian State University “Republican Center for Human Problems”, Minsk, Belarus; e-mail: lugovski@bsu.by)

ней [1—6]. В настоящее время исследования в данном направлении динамично развиваются. За последнее десятилетие удалось отработать методики прививки на поверхность УДА ряда активных молекул, расширяющих возможности практического применения наноалмазов [5—9]. Вместе с тем задача направленной функционализации поверхности УДА далека от решения. Одна из основных проблем практического использования алмазов детонационного синтеза — полифункциональность поверхности частиц. Существующая технология получения УДА не обеспечивает необходимую однородность состава и воспроизводимость характеристик данного материала [2, 10, 11]. Функциональные составы поверхностей наноалмазов различаются не только для разных поставщиков, но и партий материала одного и того же производителя [10, 11]. Вследствие этого пока не достигнут 100 %-ный уровень заполнения всех реактивных участков на поверхности наноалмаза требуемыми функциональными единицами [9]. Кроме того, разброс характеристик исходного сырья приводит к существенному удорожанию технологических процессов направленной функционализации УДА. Таким образом, разработка единого подхода к унификации поверхности исходных наноалмазов является одним из следующих шагов на пути к широкому промышленному применению функционализированных УДА.

В настоящее время для унификации поверхности УДА наиболее широко используется длительный отжиг исходных порошков на воздухе при $T \sim 450$ °С [6, 12]. Этот метод имеет ряд недостатков, основные из которых — высокая потеря массы (до 50 %) исходного сырья и отсутствие полной монофункциональности поверхности. В последнее время появились работы, в которых для унификации поверхности УДА предлагается использовать вакуумный отжиг [13, 14]. Данный подход представляется весьма перспективным, так как при отжиге наноалмазов в вакууме при $T = 1000—1100$ °С можно добиться практически полной очистки их поверхности от функциональных групп [10, 13, 15]. Однако при этих температурах, как правило, происходит графитизация поверхности УДА, приводящая к снижению ее реакционной способности [16]. Известно ограниченное количество работ (см., например, [14—18]), посвященных исследованию процессов изменения функционального состава и структуры поверхности наноалмазов при вакуумном отжиге в диапазоне температур, предшествующих графитизации. При этом результаты [14—18] несколько различаются. Вследствие этого получение дополнительной информации важно как с научной, так и с практической точки зрения.

Цель настоящей работы — изучение влияния вакуумного отжига в интервале температур 450—1050 °С на структуру и функциональный состав поверхности УДА глубокой очистки производства НП ЗАО “Синта” (Минск, Беларусь).

Эксперимент. Исследован порошок марки УДА-ГО-СП производства НП ЗАО “Синта” [19]. Очистка шихты УДА от неалмазных примесей на предприятии-производителе осуществлялась в два этапа: первый — длительная обработка алмазной шихты азотной кислотой в критическом состоянии, второй — дополнительная кислотно-щелочная обработка порошка (NaOH, H₂SO₄), многократная отмывка дистиллированной водой и сушка. Образцы УДА отжигались в вакууме (10^{-2} Па) в течение 1 ч при 460—1050 °С. Охлаждение образцов после отжига проводилось вместе с печью. Параметры исходного материала и образцов после вакуумного отжига определены путем анализа их свойств с помощью методов комбинационного рассеяния света (КР), ИК спектроскопии, рентгенодифракционного анализа и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Спектры КР зарегистрированы с использованием сканирующего конфокального микроскопа Nanofinder High End (LOTIS ТП, Беларусь) при возбуждении излучением полупроводникового лазера с $\lambda = 532$ нм. При регистрации спектров КР мелкозернистых поглощающих материалов следует учитывать их локальный нагрев сфокусированным лазерным излучением, поскольку он может влиять как на положение и форму линий, так и на структуру поверхности исследуемого материала [20—22]. Для порошков УДА из-за малых размеров температура частиц может достигать нескольких сотен градусов [21, 22]. При таких условиях становится возможным взаимодействие поверхности наноалмазов с кислородом воздуха. По данным [12], этот процесс начинается в интервале температур 350—400 °С. Поэтому для минимизации разогрева образца использована мощность лазерного излучения 200 мВт при диаметре пятна на поверхности образца ~ 0.7 мкм (средняя плотность мощности $\sim 4 \cdot 10^4$ Вт/см²). Согласно [22], при такой плотности мощности лазерного излучения разогрев образца не превышает 200—250 °С, т. е. обеспечиваются корректные условия регистрации спектра КР.

Спектры ИК поглощения зарегистрированы с помощью Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия). Для снижения влияния адсорбированной из атмосферы лаборатории влаги образцы перед регистрацией спектра прокаливались при $T = 140$ °С в течение 20 ч, перемешивались с порошком

из свежемолотого монокристалла КВг в пропорции 1:100 и из полученной смеси прессовались таблетки толщиной ~ 1 мм. Прессование проводилось при рабочем давлении 1.5 ГПа, что обеспечивало практически нулевую пористость таблеток и существенно снижало эффективность повторной адсорбции образцами атмосферной влаги. После прессования таблетки сразу помещались в печь при 140°C и выдерживались не менее 2 ч. Из печи таблетки извлекались непосредственно перед регистрацией спектра. При обработке результатов измерений спектры нормировались на толщину таблеток, которая определялась с точностью ± 0.01 мм.

Рентгенодифракционные исследования проведены на дифрактометре Empyrean (PANalitical, Нидерланды). Использовано излучение CuK_α с $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ в однокристалльной схеме измерений. Спектры ЭПР зарегистрированы при 77 и 298 К на спектрометре Varian E-112 (США) в X-диапазоне на частоте 9.35 ГГц при модуляции поля 25 кГц, амплитуде модуляции 1—4 Гс, мощности СВЧ 1—5 мВт (77 К) и 15 мВт (298 К). Параметры g -тензора определены относительно линий сверхтонкой структуры Mn^{2+} в MgO . Удельная поверхность образцов измерена с помощью анализатора площади поверхности и размера пор SA 3100 (Beckman Coulter, США).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены дифрактограммы исходного образца УДА и образцов, подвергнутых вакуумному отжигу при различных температурах. На дифрактограмме исходного образца наблюдаются широкие симметричные, хорошо описываемые лоренцевыми контурами максимумы при углах $2\theta = 43.9^\circ$ и 75.3° , которые соответствуют (111)- и (220)-отражениям от решетки типа алмаза с параметром $a_0 = 3.568 \pm 0.008 \text{ \AA}$. Средний размер наночастиц УДА, определенный по полуширине этих линий по формуле Селякова—Шеррера [23], для обоих дифракционных максимумов $L = 46 \pm 2 \text{ \AA}$. Совпадение среднего размера частиц для разных дифракционных максимумов указывает на то, что уширение дифракционных максимумов связано не с внутренними напряжениями, а с малым размером частиц. Вблизи $2\theta \sim 20^\circ$ наблюдается сильное локализованное гало, и далее с приближением к первичному пучку возрастает интенсивность рассеянного излучения. Интенсивное рассеяние вблизи первичного пучка характерно для дифракции на аморфизированных структурах. Гало вблизи $2\theta \sim 20^\circ$ часто присутствует на дифрактограммах УДА, подвергнутых интенсивной кислотной очистке [24—26]. В работах [24, 25], где наблюдалась схожая картина рентгеновской дифракции для порошков УДА, предположено, что данное гало может быть связано с рассеянием на структурных единицах, обладающих средним порядком. Такими структурами могут быть не только сферические частицы размером $< 40 \text{ \AA}$, но и упорядоченные углеродные цепочки или пакеты углеродных плоскостей, которые сформировались в результате разрушения внешней неалмазной оболочки при кислотном травлении алмазной шихты. Приближенная оценка размера этих структур по полуширине гало по формуле Селякова—Шеррера в предположении сферической формы $\sim 12 \text{ \AA}$. Следует отметить, что соотношение интенсивностей гало и линии (111) алмаза в нашем эксперименте несколько выше, чем в [24—26]. Это свидетельствует о том, что наноалмазы марки УДА-ГО-СП содержат на поверхности, скорее всего, больше включений неалмазной фазы по сравнению с исследуемыми в [24—26] материалами.

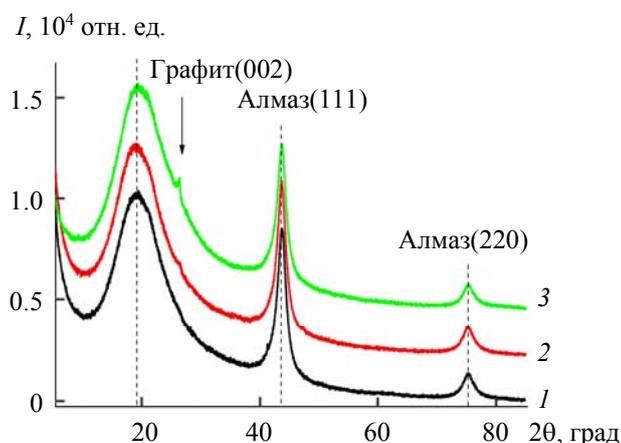


Рис. 1. Дифрактограммы исходного образца УДА (1) и образцов, отожженных в вакууме при $T = 750$ (2) и 1050°C (3)

В результате термообработки порошков УДА в вакууме вплоть до $T = 750$ °С не происходит заметных изменений кристаллографической структуры образцов. При $T = 750$ °С появляется очень слабо выраженный максимум при $2\theta = 26.1^\circ$, положение которого хорошо соответствует дифракции на (002)-плоскостях графита. Для образцов, подвергнутых отжигу при 1050 °С, наблюдаются небольшое снижение интенсивности и уширение соответствующих структуре алмаза дифракционных линий. При этом линия графита заметно усиливается. Таким образом, по данным рентгенодифракционного анализа для исследуемых порошков УДА температуру 750 °С можно принять за температуру начала графитизации. Согласно [24, 27], процесс фазового перехода алмаза в графит в кластерах УДА начинается с поверхности частиц. При этом постепенно уменьшаются размеры алмазного ядра. Уменьшение размеров частиц должно приводить к уширению соответствующих им дифракционных линий, что и наблюдается в описанном выше эксперименте при $T = 1050$ °С. По-видимому, при данной температуре происходит полная графитизация поверхности УДА. Алмазное ядро при этом сохраняет свою структуру.

На рис. 2, а представлены результаты влияния вакуумного отжига УДА при различных температурах на спектры КР. Люминесцентный фон (средней интенсивности) аппроксимирован полиномом третьей степени аналогично [21, 28]. Для исходного образца спектр КР может быть представлен в виде суперпозиции пяти полос с максимумами при 1230, 1322, 1420, 1556 и 1620 см^{-1} (рис. 2, б). Полоса 1322 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям атомов углерода в решетке алмаза [28, 29]. Полоса с максимумом вблизи 1556 см^{-1} связана с присутствием в образцах аморфного углерода (неалмазная фаза) [28, 30—33]. Полоса 1230 см^{-1} возникает в спектрах КР монокристаллического алмаза, аморфизованного ионной имплантацией [29, 34]. Ее положение совпадает с максимумом функции плотности состояний для sp^3 -гибридизованного углерода [30, 31], поэтому она может быть связана с рассеянием на областях разупорядоченного алмаза. Полоса 1420 см^{-1} часто наблюдается в спектрах КР наноалмазов и алмазоподобного углерода [28, 30—32] и не имеет однозначной интерпретации. Согласно наиболее распространенному мнению, она может быть отнесена к фрагментам со структурой *транс*-полиацетилена на поверхности наночастиц [30, 31]. Полосу 1620 см^{-1} часто связывают с включениями нанокристаллического графита [30—32] или с дефектами междоузельного типа в алмазной матрице [34, 35]. Однако, на наш взгляд, эту полосу следует относить к колебаниям группы ОН в молекулах воды [36], поскольку известно, что частицы УДА активно адсорбируют атмосферную влагу. Как правило, содержание воды в порошках УДА 10—15 мас.% [1, 2]. Путем введения дополнительной функции Лоренца с максимумом на частоте, соответствующей КР воды, проводился учет вклада в суммарный спектр рассеяния воды.

Для структурно совершенного монокристалла алмаза спектр первого порядка КР представляет собой узкую одиночную линию с максимумом на 1332.5 см^{-1} и полушириной при комнатной температуре ~ 1.7 см^{-1} [37]. Наблюдаемый для УДА низкочастотный сдвиг положения максимума полосы КР алмаза на ~ 10 см^{-1} , а также ее уширение до ~ 40 см^{-1} могут быть связаны как с разогревом образца лазерным пучком [21, 22], так и с конечным размером кристаллитов в наноалмазах (эффект фононного конфайнмента [24, 28]). В условиях нашего эксперимента, когда разогрев образцов ограничен низкой плотностью мощности лазерного излучения, преимуществен эффективен эффект фононного конфайнмента. Согласно предложенной в [24, 28] модели, уширение и сдвиг линий соответствуют размеру кристаллитов 4—5 нм, что согласуется с приведенными выше данными рентгенодифракционного анализа.

Широкая полоса с максимумом 1556 см^{-1} , известная как *G*-пик, характерна для спектров КР различных углеродных материалов и соответствует колебаниям скелета в углеродных кольцах и/или углеродных цепочках с sp^2 -связями [29—33]. Эта полоса всегда регистрируется в спектрах КР УДА [29], что свидетельствует о присутствии на поверхности образцов неалмазной фазы углерода. Положение *G*-пика зависит от $\lambda_{\text{возб}}$, для $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм его максимум регистрируется в диапазоне 1510—1580 см^{-1} . Согласно [31—33], положение и полуширина *G*-пика существенно зависят от структуры исследуемого углеродного материала. Модель, разработанная в [31—33], используется прежде всего для описания свойств алмазоподобных углеродных пленок. Вместе с тем в соответствии с общепринятой моделью структуры наноалмазов [1, 25], в которой частица УДА представляет собой алмазное ядро, покрытое аморфной углеродной оболочкой, развитый в [31—33] подход можно использовать при анализе спектров КР исследуемых образцов.

Для графитоподобных углеродных материалов кроме *G*-пика в спектрах КР, как правило, присутствует вторая широкая полоса (*D*-пик), соответствующая пульсационным колебаниям углеродного кольца (“дыхательная” мода) [31, 32]. При возбуждении с $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм *D*-пик расположен в ин-

тервале 1340—1350 см^{-1} . В нашем случае D -пик в спектре КР исходного УДА не наблюдается. Это свидетельствует о том, что включения аморфного углерода на поверхности наноалмазов имеют алмазоподобную структуру, а связи ароматического типа отсутствуют, и он представляет собой смесь кластеров sp^2 - и sp^3 -гибридизированного углерода, содержащих от нескольких десятков до нескольких сотен атомов. G -пик соответствует колебаниям атомов sp^2 -гибридизированного углерода. Колебания атомов sp^3 -гибридизированного углерода могут не проявляться в спектре КР, поскольку для них сечение рассеяния на два порядка ниже, чем для sp^2 -гибридизированного углерода [31, 32]. Однако соотношение содержания sp^2 - и sp^3 -гибридизированного углерода в образце в значительной степени определяет конфигурацию sp^2 -фазы и оказывает влияние на параметры G -пика. По данным [31—33], увеличение доли sp^3 -гибридизированного углерода с 10 до 85 % за счет уменьшения длины алкеновых цепочек приводит к сдвигу G -пика с 1510 до 1570 см^{-1} . Уменьшение размеров sp^2 -гибридизированных углеродных кластеров приводит также к увеличению полуширины G -пика. Из сравнения полученных параметров G -пика (положение максимума 1556 см^{-1} , полуширина 107 см^{-1}) с данными [33] можно сделать заключение, что слой аморфного углерода на поверхности исходного УДА содержит ~60 % sp^3 -гибридизированного углерода, при этом средний размер углеродного кластера 1.2—1.5 нм. Полученное значение хорошо согласуется с определенными на основе данных рентгенодифракционного анализа размерами аморфных структур, ответственных за возникновение локализованного гало с $2\theta \sim 20^\circ$.

При вакуумном отжиге УДА в интервале температур 470—660 $^\circ\text{C}$ полоса 1322 см^{-1} , соответствующая нанокристаллическому алмазу, не претерпевает заметных изменений (рис. 2, в), незначительно увеличивается интенсивность G -пика и полосы 1420 см^{-1} , происходит низкочастотное смещение максимума G -пика с 1556 на 1542 см^{-1} без изменения полуширины полосы (рис. 2, з). Это свидетельствует о переходе части sp^3 -гибридизированного углерода на поверхности УДА в sp^2 -форму без изменения размеров углеродных кластеров. Дальнейший рост температуры отжига образцов приводит к монотонному снижению интенсивности полос 1322 и 1230 см^{-1} . Для образцов после отжига при $T > 660^\circ\text{C}$ уменьшается полуширина G -пика, что свидетельствует о росте размеров кластеров sp^2 -гибридизированного углерода. После отжига при $T = 935^\circ\text{C}$ в спектре появляется D -пик, а положение G -пика смещается до 1577 см^{-1} , что свидетельствует о начале графитизации поверхности УДА [30—32]. При дальнейшем повышении температуры отжига до $T = 1050^\circ\text{C}$ в спектре образца доминируют две широкие полосы с максимумами при 1346 и 1578 см^{-1} (D - и G -пики). Линия нанокристаллического алмаза не наблюдается, исчезают также полосы 1230 и 1420 см^{-1} . При этом полуширина G -пика 88 см^{-1} соответствует, по данным [33], размеру кластеров sp^2 -гибридизированного углерода ~4 нм. Полученный размер углеродного кластера близок размерам отдельных частиц УДА. На основании этого можно сделать вывод, что в результате отжига при $T = 1050^\circ\text{C}$ на поверхности УДА образуется сплошной слой аморфного sp^2 -гибридизированного углерода. Форма спектра КР свидетельствует о том, что этот слой еще не имеет луковичной структуры, образование которой, по данным [27, 38], начинается при $T \geq 1100^\circ\text{C}$. Луковичная структура представляет собой набор параллельных графитоподобных слоев, покрывающих поверхность УДА, и проявляется в спектрах КР на фоне G -пика в виде узкой полосы с максимумом при 1572 см^{-1} и полушириной ~15 см^{-1} [27]. В нашем случае G -пик хорошо описывается одной функцией Лоренца, его полуширина 88 см^{-1} .

Описанная трансформация структуры поверхностного слоя частиц УДА с ростом температуры вакуумного отжига согласуется с изменением их удельной поверхности. Удельная поверхность исходного порошка УДА 247 $\text{м}^2/\text{г}$, вакуумный отжиг образцов при $T \leq 750^\circ\text{C}$ не приводит к существенному изменению этого параметра. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к постепенному росту удельной поверхности УДА вплоть до 566 $\text{м}^2/\text{г}$ для образца, отожженного при $T = 1050^\circ\text{C}$. Увеличение удельной поверхности при $T > 750^\circ\text{C}$, по-видимому, связано с образованием на поверхности частиц рыхлого слоя аморфного графитоподобного углерода.

При комнатной температуре в спектрах ЭПР исходного образца УДА регистрируется одиночный сигнал с g -фактором 2.0019 ± 0.0003 , форма линии которого хорошо описывается уравнением Лоренца. Ширина линии ~7.7 Гс. При снижении температуры образца до 77 К интенсивность сигнала увеличивается примерно на порядок, форма линии остается лоренцевой. Данная линия соответствует оборванным связям атомов sp^3 -гибридизированного углерода [26, 39]. Следует отметить, что определенное в нашем эксперименте значение g -фактора несколько ниже обычно регистрируемого для исходных порошков УДА $g \sim 2.0027$ [38—41]. В [39, 40] уменьшение g -фактора с 2.0027 до 2.002 наблю-

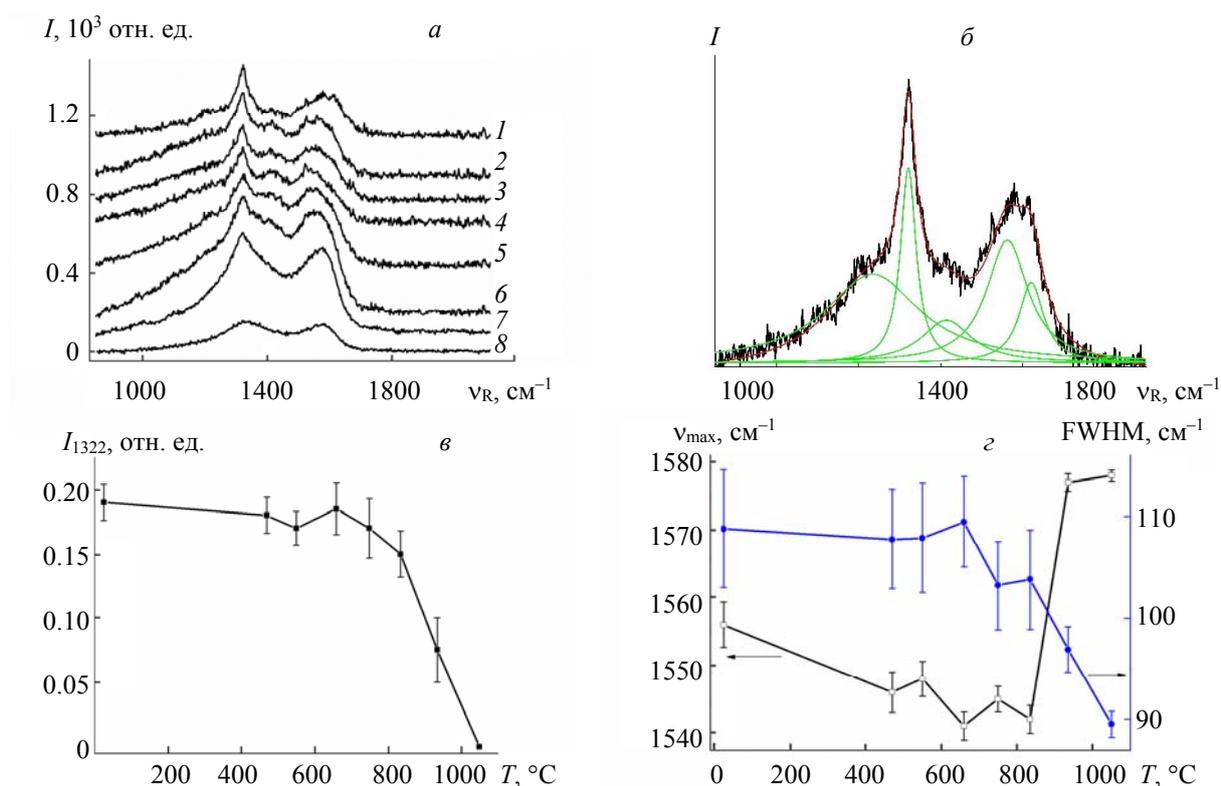


Рис. 2. Спектры КР образцов УДА, подвергнутых вакуумному отжигу при исходной температуре (I) и $T = 470$ (2), 560 (3), 660 (4), 750 (5), 825 (6), 935 (7) и 1050 °C (8) (а); разложения спектра КР исходного УДА на составляющие с помощью пяти функций Лоренца (б); зависимости интенсивности линии КР алмаза от температуры вакуумного отжига (в); зависимости положения максимума и полуширины G -пика от температуры вакуумного отжига (г)

далось при частичной графитизации поверхности УДА. Авторы [39, 40] связывают этот эффект с делокализацией электронов оборванных связей на графитоподобных доменах ограниченного размера. Низкое значение g -фактора для исходного порошка УДА скорее всего обусловлено более высокой долей sp^2 -гибридизированного углерода в поверхностном слое исходного образца (40 % по сравнению с 4–6 % [38–41]). В этом случае возможна делокализация электронов на кластерах sp^2 -гибридизированного углерода. Наличие на дифрактограммах интенсивного гало с $2\theta \sim 20^\circ$, которое обусловлено рассеянием на разупорядоченных графитоподобных квазизамкнутых структурах, укладывается в рамки предложенной интерпретации уменьшения g -фактора линии оборванных связей атомов углерода.

В результате вакуумного отжига в интервале температур 470–1050 °C g -фактор не изменяется. Наблюдается немонотонное изменение концентрации парамагнитных центров и ширины ЭПР сигнала (рис. 3). Концентрация парамагнитных центров несколько увеличивается, а ширина линии практически не изменяется вплоть до $T = 660$ °C. При $T \geq 750$ °C концентрация оборванных связей уменьшается. Ширина линии сигнала для образцов с температурой отжига 1050 °C увеличивается вплоть до 10.4 Гс. В [39–41] наблюдается подобное уширение ЭПР сигнала для оборванных связей образцов УДА, отожженных в вакууме при $T = 1800$ °C. Авторы [41] связывают данный эффект с усилением диполь-дипольного взаимодействия между парамагнитными центрами и молекулами кислорода воздуха, адсорбированными рыхлой аморфной оболочкой частиц.

Изменение концентрации оборванных связей с ростом температуры вакуумного отжига коррелирует с описанными выше данными по изменению структуры поверхности УДА, полученными методами КР и рентгенодифракционного анализа. При $T \leq 750$ °C внешняя оболочка наноалмазов представляет собой смесь кластеров sp^2 - и sp^3 -гибридизированного аморфного углерода. Высокая концентрация оборванных связей атомов sp^3 -гибридизированного углерода в этом температурном интервале

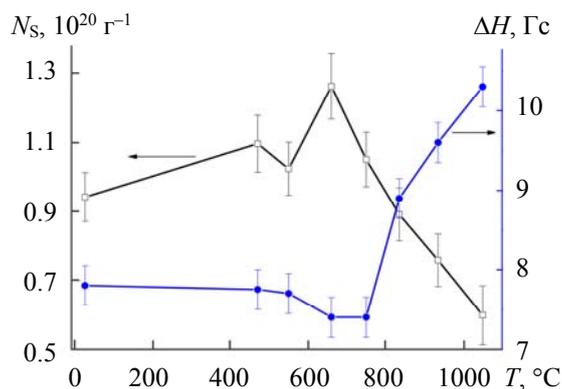


Рис. 3. Зависимости ширины линии с g -фактором 2.0019 и концентрации парамагнитных центров в образцах УДА от температуры вакуумного отжига; $T = 77$ К

обусловлена их стабилизацией посредством делокализации на сопряженных полиеновых фрагментах. Известно [42], что радикалы обладают высокой стабильностью при непосредственной связи с сопряженными полиеновыми системами за счет делокализации электронной плотности по всей цепи сопряжения. При более высоких температурах отжига концентрация парамагнитных центров снижается, что связано с активным образованием на поверхности УДА графитизированного слоя. Значительное увеличение sp^2 -гибридизированных графитоподобных структур приводит к рекомбинации парамагнитных центров в поверхностном слое УДА.

Делокализация электронов оборванных связей на полиеновых фрагментах, по-видимому, приводит и к уменьшению g -фактора для исходных порошков УДА по сравнению с [26, 39—41]. В процессе вакуумного отжига при $T \geq 750$ °C происходит перестройка полиеновых цепочек в ароматические кольца. Однако сплошной графитовый слой не образуется даже при максимальной температуре отжига $T = 1050$ °C. С малыми размерами образующихся графитовых доменов может быть связан тот факт, что с точностью эксперимента не наблюдается изменения g -фактора во всем исследуемом интервале температур отжига.

Описанная выше картина трансформации структуры поверхностного слоя частиц УДА с ростом температуры вакуумного отжига в целом согласуется с результатами работ [18, 38], где проводились эксперименты по отжигу наноалмазов в сверхвысоком вакууме ($5 \cdot 10^{-8}$ Па) [18] и в инертной атмосфере (аргон) [38]. Согласно [18, 38], в интервале 700—900 °C происходит перестройка поверхности УДА с образованием графитовых доменов. Алмазное ядро при этом не изменяется. При $T > 900$ °C начинается постепенная графитизация алмазного ядра. К сожалению, в указанных работах отсутствуют сведения о функциональном составе поверхности исходных образцов и его изменении в процессе отжига.

Для определения функционального состава поверхности УДА при вакуумном отжиге исследованы спектры ИК поглощения (рис. 4). Отнесение полос поглощения проведено на основе данных [43, 44]. В спектре ИК поглощения исходного порошка УДА в диапазоне 3000—3600 см^{-1} доминирует широкая полоса, связанная с валентными колебаниями связи О—Н в воде и гидроксильных группах. На длинноволновом плече этой полосы проявляется относительно слабая группа полос в диапазоне 2800—3000 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями связей С—Н. В диапазоне 1500—1850 см^{-1} спектр представляет собой композицию трех полос с максимумами 1560, 1627, 1736 см^{-1} . Полоса 1736 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связи С=О в карбоксильных группах. Полоса 1560 см^{-1} может быть связана с колебаниями ионизированной карбоксильной группы ($-\text{COO}^-$). Полоса 1627 см^{-1} соответствует колебаниям гидроксильной группы (адсорбированная влага). Кроме того, в спектре присутствует достаточно интенсивная группа полос в диапазоне 900—1400 см^{-1} , которая соответствует колебаниям группы $\geq \text{C}-\text{O}-\text{C} \leq$ в составе эфиров, ангидридов кислот, лактонов и эпоксидных групп. В этом диапазоне также возможны деформационные колебания гидроксильных групп (полосы 958 и 1022 см^{-1}). Присутствует также узкая интенсивная полоса 1384 см^{-1} , которая, по-видимому, связана с нитрат-ионом (NO_3^-) [45, 46]. Таким образом, поверхность исходного УДА содержит большое количество различных, преимущественно кислородсодержащих функциональных групп, образовавшихся, скорее всего, на стадии окислительной обработки алмазной шихты.

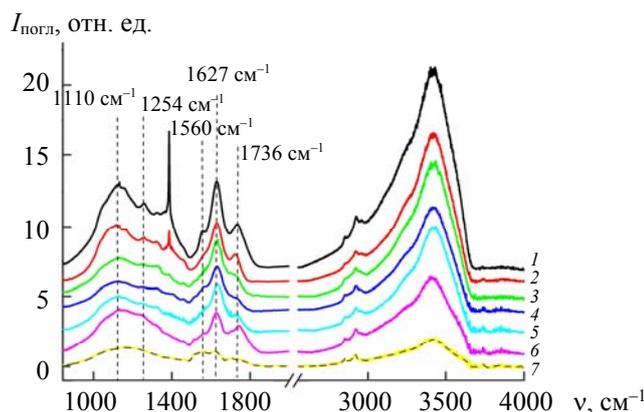


Рис. 4. Спектры ИК поглощения УДА после вакуумного отжига при исходной температуре (1) и $T = 560$ (2), 660 (3), 750 (4), 825 (5), 935 (6) и 1050 °C (7)

В результате вакуумного отжига УДА при $T = 470$ °C спектр ИК поглощения не изменяется. Наблюдается лишь некоторое снижение интенсивности полосы поглощения 1384 см^{-1} . С ростом температуры отжига $T > 470$ °C интенсивность широкой полосы поглощения с максимумом вблизи 3400 см^{-1} , связанной с валентными колебаниями групп ОН, уменьшается. Однако даже после отжига при $T = 1050$ °C полоса 3400 см^{-1} сохраняется в спектре. Наблюдаемая картина отличается от данных [10], где показано, что в зависимости от марки УДА активная термодесорбция воды с поверхности порошков при отжиге в вакууме начинается в интервале температур 130 — 210 °C и практически полностью заканчивается в интервале 600 — 700 °C. По-видимому, в нашем случае происходит повторная адсорбция атмосферной влаги поверхностью порошков после извлечения их из вакуумной камеры. Таким образом, полученный результат отражает изменение степени гидрофильности УДА в результате вакуумного отжига. Для группы полос в диапазоне 2800 — 3000 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связей С—Н, интенсивность также уменьшается при $T \geq 930$ °C. Эти изменения хорошо согласуются с данными [10], где фиксируется начало активного терморазложения связей С—Н при $T > 900$ °C.

В интервале температур отжига 560 — 750 °C наблюдается существенное снижение поглощения в диапазоне 900 — 1850 см^{-1} . С ростом температуры полностью исчезает полоса 1384 см^{-1} . Для образцов с температурой обработки 750 °C полоса с максимумом 1736 см^{-1} смещается в низкочастотную область вплоть до 1718 см^{-1} , что может быть связано с трансформацией карбоксильных групп в форму циклических или алифатических кетонов. Для образцов, отожженных в интервале температур 825 — 935 °C, регистрируется повторный рост поглощения, связанного с углерод-кислородными функциональными группами: 1110 , 1254 и 1730 — 1750 см^{-1} . Для последней полосы имеет место сдвиг максимума в высокочастотную область с ростом температуры. Подобная картина наблюдается в [12, 47] при окислении УДА на воздухе. По мнению авторов [12, 47], сдвиг максимума колебаний С=О с 1718 до 1750 см^{-1} свидетельствует о переходе от структуры циклического кетона к структуре лактона. Таким образом, можно предположить, что для этих образцов происходит окисление поверхности после извлечения из вакуумной камеры. Взаимодействие с воздухом при комнатной температуре, по-видимому, возможно в результате активации поверхности УДА при вакуумном отжиге. Для отожженного при $T = 1050$ °C образца поглощение в диапазоне 900 — 1850 см^{-1} практически отсутствует. Наблюдается лишь слабая полоса 1623 см^{-1} , которая соответствует адсорбированной влаге. Полученные данные свидетельствуют о полной графитизации поверхности УДА.

Описанные выше экспериментальные результаты в целом согласуются с предложенной в [1, 25] моделью структуры частиц УДА. В соответствии с этой моделью алмазный нанокластер представляет собой кристаллическое алмазное ядро, покрытое аморфной углеродной оболочкой, имеющей фрактальную структуру. Структура оболочки зависит как от кинетики охлаждения продуктов детонации, так и от метода выделения из них алмазной фракции. Следует отметить, что исследуемые наноалмазы марки УДА-ГО-СП производства НП ЗАО “Синта” характеризуются большим содержанием кластеров sp^2 -гибридизированного углерода во внешней оболочке частиц по сравнению с материалами других производителей [1—6, 24, 25].

Вакуумный отжиг при $T \leq 750$ °C не оказывает существенного влияния на структуру поверхности алмазных наночастиц. В этом температурном интервале с поверхности УДА удаляется большинство кислородсодержащих функциональных групп. Возникающие при этом оборванные связи атомов sp^3 -гибридизированного углерода релаксируют с соседними атомами с образованием двойных связей, что приводит к некоторому росту содержания sp^2 -фазы, или стабилизируются посредством делокализации на сопряженных полиеновых фрагментах. Порошки, отожженные при $T = 660$ °C, содержат большое количество стабильных оборванных углеродных связей, по нашим оценкам, ~20 связей на одну алмазную частицу. При $T \geq 750$ °C на поверхности частиц начинается активный рост кластеров sp^2 -гибридизированного углерода, сопровождающийся снижением концентрации оборванных связей. При $T = 935$ °C в поверхностном слое возникают графитоподобные структуры. При $T = 1050$ °C на поверхности частиц образуется сплошной слой аморфного углерода с графитоподобной структурой. Описанная трансформация структуры поверхностного слоя частиц УДА-ГО-СП производства НП ЗАО “Синта” с ростом температуры вакуумного отжига в целом согласуется с результатами работ [18, 38], где исследовались материалы других производителей.

Слой функциональных групп на поверхности УДА формируется преимущественно на стадии окислительной обработки алмазной шихты с целью травления неалмазной фазы [1]. Вакуумный отжиг приводит к удалению большей части функциональных групп с поверхности УДА. Эффективность удаления функциональных групп, по-видимому, определяется нюансами технологии окислительной обработки алмазной шихты. Так, по данным [14—17], температуры вакуумного отжига, при которых достигается минимальное содержание кислородсодержащих функциональных групп на поверхности УДА, различаются для материалов разных производителей и находятся в интервале 600—850 °C. В нашем эксперименте минимальное количество функциональных групп на поверхности наноалмазов наблюдается в интервале 660—750 °C. Этот результат хорошо согласуется с данными [14], где, как и в нашем случае, обработка алмазной шихты осуществлялась азотной кислотой при высоких температурах и давлениях.

Заключение. Вакуумный отжиг ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза марки УДА-ГО-СП производства НП ЗАО “Синта” в интервале температур 660—750 °C может рассматриваться в качестве подготовительной операции перед проведением направленной функционализации их поверхности. Отжиг при $T \leq 750$ °C практически не влияет на структуру алмазных наночастиц. По данным ИК спектроскопии, при вакуумном отжиге в температурном интервале 660—750 °C на поверхности ультрадисперсных алмазов наблюдается минимальное количество функциональных групп. При этом поверхность сохраняет высокую активность, что подтверждается наибольшей в рассматриваемой серии образцов концентрацией парамагнитных центров, связанных с наличием в приповерхностном слое оборванных связей атомов углерода, стабилизированных сопряженными полиеновыми системами. Данные центры привлекательны для дальнейшей направленной окислительной функционализации или галогенирования.

- [1] Detonation Nanodiamonds: Science and Applications, Eds. A. Vul', O. Shenderova, Boca Raton, Pan Stanford Publishing (2013)
- [2] Nanodiamond, Ed. O. A. Williams, London, The Royal Society of Chemistry (2014)
- [3] Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine, Ed. D. Ho, New York, Springer Science + Business Media (2010)
- [4] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi. Nat. Nanotechnol., 7 (2012) 11—23
- [5] Nanodiamonds, Ed. J.-C. Arnault, London, Elsevier (2017)
- [6] K. Turcheniuk, V. Mochalin. Nanotechnology, 28 (2017) 252001 (1—27)
- [7] L. Lai, A. S. Barnard. J. Nanosci. Nanotechnol., 15 (2015) 989—999
- [8] В. А. Лапина, С. Б. Бушук, Т. А. Павич, А. В. Воробей. Журн. прикл. спектр., 83, № 3 (2016) 347—353 [V. A. Lapina, S. B. Bushuk, T. A. Pavich, A. V. Vorobey. J. Appl. Spectr., 83 (2016) 344—349]
- [9] A. Krueger. In: Current Issues and Challenges in Surface Chemistry of Nanodiamonds, Ed. J.-C. Arnault, Elsevier, London (2017) 184—242
- [10] А. П. Кощеев. Рос. хим. журн., ЛП, № 5 (2008) 88—96
- [11] D. S. Volkov, M. A. Proskurnin, M. V. Korobov. Carbon, 74 (2014) 1—13
- [12] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, Y. Gogotsi. J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 11635—11642
- [13] G. Jarre, Y. Liang, P. Betz, D. Lang, A. Krueger. Chem. Commun., 47 (2011) 544—546

- [14] **J. Ackermann, A. Krueger.** *Nanoscale.*, **11** (2019) 8012—8019
- [15] **J. Zang, Y. Wang, L. Bian, J. Zhang, F. Meng, Y. Zhao, S. Ren, X. Qu.** *Electrochim. Acta*, **72** (2012) 68—73
- [16] **V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko.** In: *Diamond Phase Transitions at Nanoscale*, Eds. O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond*, 2nd ed., Elsevier Ltd., Oxford, UK (2012) 181—244
- [17] **Yu. V. Butenko, V. L. Kuznetsov, E. A. Paukshtis, A. I. Stadnichenko, I. N. Mazov, S. I. Mosenkov, A. I. Boronin, S. V. Kosheev.** *Full., Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **14** (2006) 557—564
- [18] **T. Petit, J.-C. Arnault, H. A. Girard, M. Sennour, P. Bergonzo.** *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 233407 (1—5)
- [19] <http://sinta.biz/nanoalmaz>
- [20] **Г. А. Гусаков, М. П. Самцов, Е. С. Воропай.** *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 4 (2017) 545—553
[**G. A. Gusakov, M. P. Samtsov, E. S. Voropay.** *J. Appl. Spectr.*, **84** (2017) 573—580]
- [21] **M. Mermoux, A. Crisci, T. Petit, H. A. Girard, J.-C. Arnault.** *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 23415—23425
- [22] **Г. А. Гусаков, М. П. Самцов, Е. С. Воропай.** *Материалы V Междунар. научн. конф., ч. 2 “Проблемы взаимодействия излучения с веществом”*, 14—16 ноября 2018 г., Гомель, ГГУ им. Ф. Скорины (2018) 79—84; <http://conference.gsu.by>
- [23] **Ю. А. Багаряцкий.** *Рентгенография в физическом металловедении*, Москва, науч.-тех. изд-во лит-ры по черн. и цв. металлургии (1961)
- [24] **A. E. Aleksenskii, M. V. Baidakova, A. Y. Vul, V. Y. Davydov, Y. A. Pevtsova.** *Phys. Sol. State*, **39** (1997) 1007—1015
- [25] **А. Е. Алексенский, М. В. Байдакова, А. Я. Вуль, В. И. Сиклицкий.** *ФТТ*, **41** (1999) 740—743
- [26] **A. I. Shames, A. M. Panich, W. Kempinski, A. E. Alexenskii, M. V. Baidakova, A. T. Dideikin, V. Yu. Osipov, V. I. Siklitski, E. Osawad, M. Ozawad, A. Ya. Vul.** *J. Phys. Chem. Solids*, **63** (2002) 1993—2001
- [27] **E. D. Obratsova, M. Fujii, S. Hayashi, V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko.** *Carbon*, **36** (1998) 821—826
- [28] **M. Yoshikawa, Y. Mori, H. Obata, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani.** *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 694—696
- [29] **M. Mermoux, S. Chang, H. A. Girard, J.-C. Arnault.** *Diam. Rel. Mater.*, **87** (2018) 248—260
- [30] **S. Prawer, K. W. Nugent, D. N. Jamieson, J. O. Orwa, L. A. Bursill, J. L. Peng.** *Chem. Phys. Lett.*, **332** (2000) 93—97
- [31] **A. C. Ferrari, J. Robertson.** *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 14095—14107
- [32] **A. C. Ferrari, J. Robertson.** *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 075414 (1—13)
- [33] **A. C. Ferrari, J. Robertson.** *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362** (2004) 2477—2512
- [34] **S. Prawer, R. J. Nemanich.** *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362** (2004) 2537—2565
- [35] **J. O. Orwa, K. W. Nugent, D. N. Jamieson, S. Prawer.** *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 5461—5472
- [36] **V. Mochalin, S. Osswald, Y. Gogotsi.** *Chem. Mater.*, **21** (2009) 273—279
- [37] **A. M. Zaitsev.** *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*, Berlin, Springer (2001)
- [38] **J. Cebik, J. K. McDonough, F. Peerally, R. Medrano, I. Neitzel, Y. Gogotsi, S. Osswald.** *Nanotechnology*, **24** (2013) 205703 (1—10)
- [39] **B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, A. M. Rao, P. C. Eklund, K. Oshida, M. Endo.** *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 11209—11218
- [40] **S. Tomita, T. Sakurai, H. Ohta, M. Fujii, S. Hayashi.** *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 7477—7482
- [41] **A. M. Panich, A. I. Shames, N. A. Sergeev, M. Olszewski, J. K. McDonough, V. N. Mochalin, Y. Gogotsi.** *J. Phys.: Condens. Matter*, **25** (2013) 245303 (1—8)
- [42] **Дж. Марч.** *Органическая химия. Реакции, механизмы и структура*, в 4-х т., т. 1, Москва, Мир (1987)
- [43] **Л. Белами.** *Инфракрасные спектры сложных молекул*, Москва, Иностран. лит. (1963)
- [44] **T. Petit, L. Puskar.** *Diam. Rel. Mater.*, **89** (2018) 52—66
- [45] **В. Ю. Осипов, Н. М. Романов.** *Опт. журн.*, **84**, № 5 (2017) 3—7
- [46] **В. Ю. Осипов, Н. М. Романов, Ф. М. Шахов, К. Takai.** *Опт. журн.*, **85**, № 3 (2018) 3—11
- [47] **S. Ghodbane, T. Haensel, Y. Coffinier, S. Szunerits, D. Steinmüller-Nethl, R. Boukherroub, S. I. U. Ahmed, J. A. Schaefer.** *Langmuir*, **26** (2010) 18798—18805