

Д.Г. Богданов, С.В. Макаров, В.А. Плотников

Кинетика десорбции примесей при нагреве детонационного наноалмаза

D.G. Bogdanov, S.V. Makarov, V.A. Plotnikov

Desorption Kinetics at Heating of Detonation Nano-Diamond

Анализируется молекулярный состав летучих соединений детонационного наноалмаза. Показано, что основными летучими примесями являются вода, водород, азот, метан, углекислый газ, диоксид серы. В ходе отжига концентрация летучих соединений существенно снижается. Уменьшение массы образца может достигать 20% и сопровождается эндо- и экзотермическими эффектами.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, примесные атомы, концентрация примеси, десорбция примеси, масс-спектропия десорбированных веществ.

Введение. В детонационном наноалмазе, помимо углерода, обнаружено значительное количество гетероатомов, содержание которых зависит от условий синтеза наноалмазов, очистки их и последующей обработки. В среднем наноалмаз состоит на 80–88% из углерода, который в основном находится в алмазной фазе. Имеются также кислород (10% и выше), водород (0,5–1,5%), азот (2–3%) и негорячий остаток (0,5–8,0%), который состоит из оксидов, карбидов и солей различных элементов, таких как Fe, Ti, Cг, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb и т.д. [1]. На поверхности частиц детонационного наноалмаза присутствуют различные молекулярные группы, наличие которых связано с особенностями технологии получения. Например, наноалмаз адсорбирует молекулярные структуры сильных кислот, которыми чистят исходный порошок. В этой связи не исключается присутствие элементов кислотных остатков, например серы, которая замещает удаляемые с поверхности наночастицы атомы примеси. Считается, что кислород, азот и водород входят в состав трудноудаляемых летучих примесей. Часть этих атомов обязательно находится в составе функциональных поверхностных групп, и они являются не примесями, а неотъемлемой частью надмолекулы наноалмазов. Функциональные группы можно разрушить, обменять на другие, но они всегда присутствуют на поверхности наноалмаза, так же как и на макрокристаллах и зернах порошков алмаза других типов. Фактически нанопроduct различных производителей под названием детонационный наноалмаз имеет существенно индивидуальный набор примесей, что

The research work analyzes molecular structure of volatile compounds of detonation nano-diamond. It is established that water, hydrogen, nitrogen, methane, carbonic gas, sulfur dioxide are the basic volatile impurities. Concentration of volatile compounds essentially decreases during annealing. The mass of the sample can be decreased by 20%. Weight reduction is accompanied by endo- and exothermic effects.

Key words: detonation nano-diamond, impurity atoms, impurity concentration, impurity desorption, mass-spectroscopy of the desorption particles.

приводит к невоспроизводимости положительных свойств [2]. Поэтому существует проблема получения монофункционального слоя адсорбированных примесей, позволяющих применять детонационный наноалмаз в практических целях.

В то же время в связи со сложной системой примесей, адсорбированных на поверхности наночастиц алмаза, практическое применение их встречает трудности, обусловленные сложным комплексным характером влияния адсорбированных элементов на процессы взаимодействия наночастиц друг с другом, а также с молекулярными комплексами других веществ. В этой связи исследование процессов десорбции адсорбированных наночастицами алмаза примесных атомов является актуальной задачей.

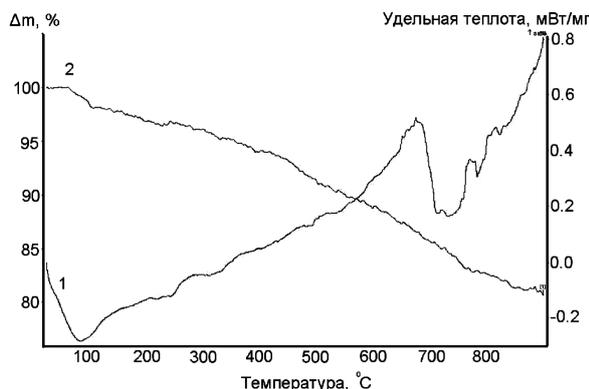
Материалы и методика экспериментов. Детонационный наноалмаз, произведенный ФНПЦ «Алтай» по ТУ 84-112-87, имеет наночастицы, размером около 4 нм, склонные к агрегации и образованию цепочечных структур: первичных более прочных, размером 1–5 мкм, и вторичных менее прочных, размером до 200 мкм [1].

Образцы были подготовлены путем прессования таблеток диаметром 5 мм и толщиной около 1–2 мм на гидравлическом прессе усилием 1500 кг. Исследование кинетики десорбции проводили в Материаловедческом центре коллективного пользования при Томском государственном университете с помощью синхронного прибора термического анализа Luxx 409, совмещенного с масс-спектрометром Aelos 403 производства фирмы Netzsch (Германия). Термическое воздействие осуществлялось путем нагрева образца в атмосфере аргона со скоростью около 10 К/мин.

Масс-спектрометрические данные

m/Z	2	16	17	18	28	36	44	64
Элемент или молекулярный остаток	H ₂	O, CH ₄	HO	H ₂ O	N ₂ или CO	Возможно H ₂ S	CO ₂	SO ₂
Температурный интервал, °C	680–900	180–320 530–780	40–200	40–200 840–870	690–820	До 480	500–820	200–580

Результаты экспериментов. На рисунке представлены зависимости изменения массы образца и теплосодержания при нагреве образца наноалмаза исходной массы 7,1 мг. С момента начала нагрева наблюдается заметный эндотермический эффект с максимальным значением около 0,3 мВт/мг при температуре 87 °C. Этому эффекту соответствует уменьшение массы образца примерно на 2%. При дальнейшем нагреве наблюдается значительное монотонное уменьшение массы величиной до 20%. Однако такому изменению массы соответствует хорошо выраженный немонотонный характер содержания тепла. В интервале 530–700 °C наблюдается экзотермический эффект с максимумом при 675 °C и величиной около 0,52 мВт/мг. При нагреве выше 700 °C и вплоть до 900 °C наблюдаются локальные экзоэффекты, свидетельствующие о дальнейшей эволюции примесной подсистемы.



Изменение массы (1) и тепла (2) в ходе нагрева образца наноалмаза

Как следует из данных таблицы (здесь приведены масс-спектрометрические данные и температурные интервалы, в которых локализованы процессы десорбции молекулярных комплексов), процесс десорбции летучих соединений захватывает широкий температурный интервал 30–950 °C. Можно выделить несколько температурных интервалов, в кото-

рых наиболее активно идет процесс десорбции: низкотемпературный интервал 40–200 °C; средне-температурные интервалы 180–320 и 530–780 °C, высокотемпературные интервалы 680–900 и 690–820 °C соответственно. Характерно, что примерно этим температурным интервалам соответствуют эндо- и экзотермические эффекты, сопровождающие нагрев образцов.

Обсуждение экспериментальных результатов. Представленные в таблице результаты по десорбции летучих примесей в основном не противоречат известным литературным данным [2]. Отношение $m/z = 2$ с максимумом в температурном интервале 680–900 °C, скорее всего, относится к водороду. Отношение $m/z = 16$ в температурном интервале 180–320 °C тоже может частично относиться к воде, а в температурном интервале 530–780 °C – к углеводородам, например CH₄, но может быть и осколком углеводородной цепи. Отношения $m/z = 17$ или 18 в температурном интервале 40–200 °C относятся к десорбции воды, они всегда дублируют друг друга. Отношение $m/z = 28$ в интервале 690–820 °C соответствует десорбции молекул азота N₂, но это могут быть и молекулы CO, что совпадает с выводами работы [2]. Отношение $m/z = 44$ в температурном интервале 500–820 °C, вероятно, относится к десорбции углекислого газа CO₂. Отношение $m/z = 64$ в температурном интервале 200–580 °C, возможно, соответствует молекулам диоксида серы SO₂, в нашем случае это наиболее вероятное соединение, так как в процессе очистки детонационного алмаза используется серная кислота, а кислород является одной из основных примесей детонационного наноалмаза.

Заключение. Проведенное обсуждение масс-спектрометрических данных не является окончательным. Однако безусловно можно констатировать, что при нагревании детонационного наноалмаза в температурном интервале 300–1200 K с его поверхности удаляется значительная масса газов, а на термограммах наблюдаются эндо- и экзотермические эффекты.

Библиографический список

- Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов // ФТТ. – 2004. – Т. 46, №4.
- Кощев А.П. Термодесорбционная масс-спектроскопия в свете решения проблемы паспортизации

и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов // Российский хим. журнал. – 2008. – Т. LII, №5.