

ВЛИЯНИЕ НА МОДИФИЦИРАНАТА ОГНЕВА ОЧИСТКА ВЪРХУ ПОВЪРХНОСТНИТЕ СВОЙСТВА НА ДЕТОНАЦИОНЕН НАНОДИАМАНТ

Димитър Митев¹, Райна Димитрова², Юлиан Караджов¹,
 Иванка Иванова¹, Ставри Ставрев¹

¹ Институт за космически изследвания - Българска академия на науките

² ИОХ - Българска академия на науките

e-mail: dpmitev@yahoo.com

Ключови думи: Нанодиамант, почистване, повърхностни свойства, взривен синтез

Резюме: Материалът представя модифициран алтернативен метод за почистване на взривно синтезиран нанодиамант - с използване на термично окисление във въздушна среда, в присъствие на инертен компонент. Характеризирани са повърхностните групи върху нанодиамантените частици - с използване на FTIR-спектроскопия, както и стойностите на рН на новите проби в сравнение с класическия метод за бихроматна очистка употребяван в секция КМН на ИКИ-БАН. Направено е сравнение на свойствата съответстващи на двата метода, както и количествено характеризирани.

Проблем при огневата очистка на нанодиамант от детонационните шихти е трудното контролиране на температурата при горивния процес. Принципно тя не трябва да надвишава стойности от порядъка на 500-600°C във въздушна среда, тъй като това е свързано със съществени загуби на нанодиамант поради изгарянето му.

При "класическият" метод за нискотемпературно горене шихтите се рафинират горивно във въздушна среда, като процесът е самоподдържащ се след иницирането. В горивния слой обаче температурите често надвишават споменатите стойности; известно решение на проблема е ограничаването на въздушния достъп, което пък води до твърде голяма продължителност на горивната очистка.

В качеството на изход от проблема за температурното лимитиране бе решено окислението да се провежда в среда от твърд инертен компонент, който впоследствие да се отстранява с разтваряне. Като такъв перспективен се очерта обикновеният натриев хлорид – нетопящ се при работните температури, евтин, и добре разтворим във вода.

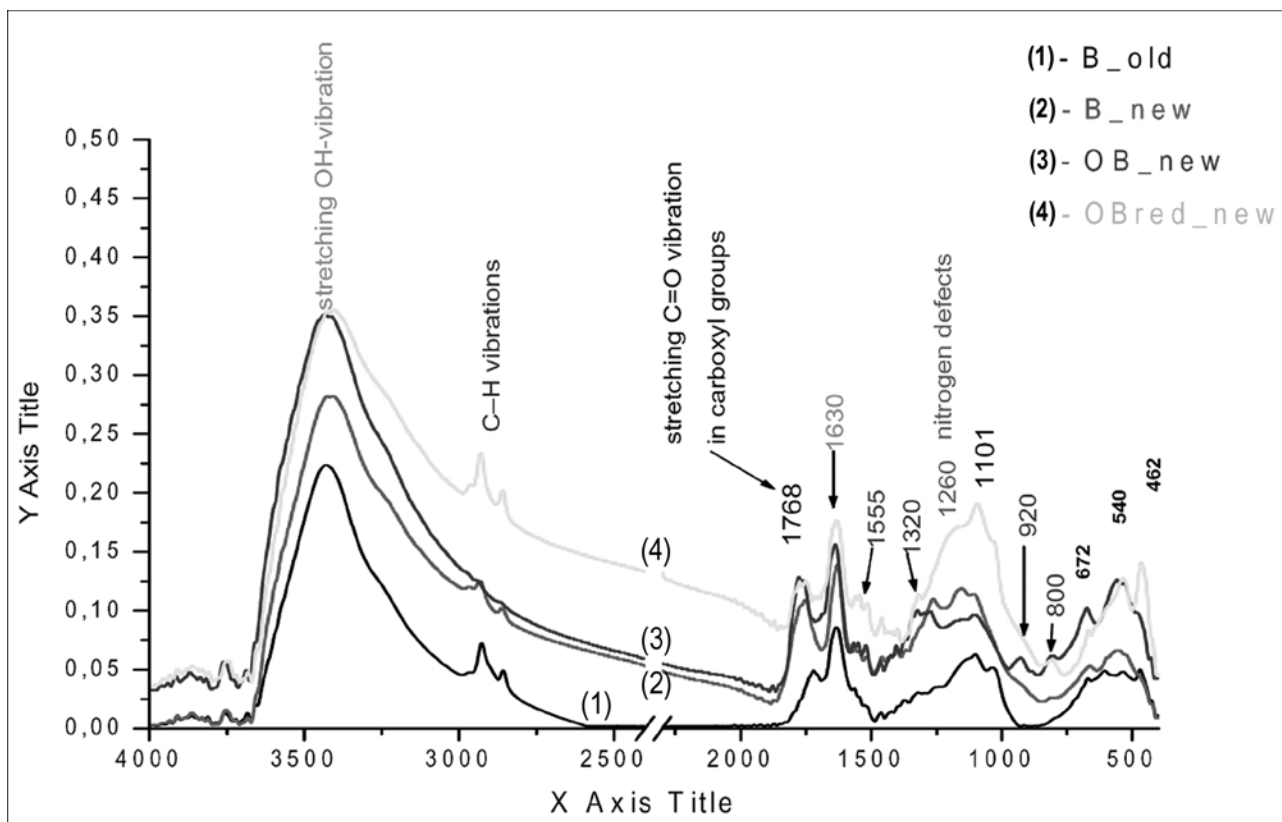
Така че детонационните шихти се подгряхаха своеобразно "разредени" в средата от кристален натриев хлорид, до гореспоменатите температурни граници. Окислението при това не е свързано с прояви на горене; индикатор за хода на процеса и завършването му са съответно масата на реакционния съд, и изсветляването на сместа натриев хлорид/шихта до сив цвят. Следва отстраняване на хлорида чрез разтваряне и промивки, и при необходимост финална рафинация с бихроматно-киселинна смес.

Очистените нанодиамантени проби са изследвани за окисляемост на въглерода и киселинност по методи описани от нас в [2], и им е снет FTIR-спектър, индикиращ повърхностния състав (функционалните групи) на така очистения детонационен диамант. Резултатите са представени на Фиг. 1-2.

Проба	Изходна		Прогрята 400°C
	%, окислям въглерод	рН	%, на окислен въглерод
V_{New}	25	(5,56)	3.28
OB_{New}	20	(6,65)	3.85
OB_{red New}	38	(3,87)	5.74

Обозначения: **V_{New}** – Бихроматно очистен нанодиамантен прах, синтезиран с нов коничен тип експлозивни заряди; **OB_{New}** – Бихроматно/огнево очистен нанодиамантен прах, синтезиран с нов коничен тип експлозивни заряди; **OB_{red New}** – Бихроматно/огнево очистен нанодиамантен прах, синтезиран с цилиндричен тип експлозивни заряди; **V_{Old}** – Бихроматно очистен нанодиамантен прах, синтезиран с цилиндричен тип експлозивни заряди (виж фиг.2 и [2])

Фиг.1. Окисляемост и киселинност на изследваните прахове



Фиг. 2. FTIR-спектър

Изследваните проби са с добре изразени пикове (с по-висока интензивност и добре видими), характерни за диамантената решетка [1]. Другите наблюдавани пикове са в съответствие с предишните особености на получаваните детонационните диаманти (описани в предишното изследване [2]): -наличие на дефекти (не само sp^3 -състояние на въглерода), т.е. на ненаситени връзки при въглерода, които се компенсират от хетероатоми, като „O” и „N”, и вследствие на това се откриват пикове в ИЧ-спектрите характерни за различни съединения. За образеца OB_{New} може да се каже, че има най-малко повърностен окисляем въглерод, т.е. най-малко дефекти Това се отчита и с неутралното pH. За образеца $OB_{red\ New}$ може да отбележим, че е с най-много налични повърностно активни групи с киселинно отнасяне.

В съгласие с други наши изследвания и някои публикации – [1], все още “неуточнените” относително силни пикове при 1330 cm^{-1} (sp^3 -диамантен пик), и при 1530 cm^{-1} (sp^2 координиран въглерод) в спектъра на всички нанодиамантени проби следва да бъдат свързани с разтеглящите (stretching-) вибрации на C-C връзките в диамантената решетка, породени от взаимодействието с онечиствания или структурни дефекти.

Други пикове кореспондират на връзки между въглерод и хетероатоми. Много автори описват съществуването и свойствата на т.нар. “dangling bonds” (“ненаситени повърностни връзки”) на диамантената повърност. При тях химически ненаситените повърностни въглеродни атоми имат свободни валенции, с които може да реагират с други елементи образувайки повърностни функционални групи. Така например, пиковите на абсорбцията в региона $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ са характерни за разтеглящите (stretching-) и “ножичните” (bending-) вибрации на CH_x -групите. Тези пикове не се откриват само при проба “ OB_{New} ”.

Други зони на поглъщане се приписват главно на повърностните кислород-съдържащи групи. Досега е описано съществуването на много различни типове C-O връзки на диамантената повърност: а) Абсорбцията в диапазона $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ обичайно се свързва с C=O “разтегляне” от различна природа; б) Що се касае до интензивните абсорбции при 3550 , 3250 и 1630 cm^{-1} , обяснението са вътрешномолекулните и междумолекулните водородни (O-H; O→H) връзки на адсорбираните водни молекули, и тези от OH-групите налични на диамантената повърност.

Част от настоящото изследване е и опит за корелация на показаното ИЧ-изследване с такова от топлинно-обработени (прогряти) проби, с цел да бъде определена топлинната устойчивост на C(O) групите. Оказва се обаче, че при прогряване до 400°C пробите дават масова загуба по-малко от 10%, което прави проблематично изследването на отделените газове (този факт е лесно обясним с положението, че при рафинирането на нанодиаманта технологично той вече е преминал едно

загриване до около 500°C). Така че експериментът показва, че абсорбционните пикове в зоната 1300-1000 cm⁻¹ се дължат на термично-стабилни кислородсъдържащи групи (вероятно съдържащи и N-атоми). Пиковете приписвани на C=O-разтеглянето и на вътрешномолекулните взаимодействия при адсорбираната вода след нагриването се минимизират, и FTIR-спектъра на всички изследвани проби е практически еднакъв, показвайки нанодиамант с еднакви повърхностни свойства..

Заклучение: Модифицирането при огневото рафиниране (очистка) на диамант-съдържащите взривни шихти като резултат в количествено отношение постига добиви на нанодиамант достигащи 60% от стандартния бихроматен метод за рафинация, при това практически без разходи за химикали. Отчитайки предвид "премахването" на рехавата нанодиамантена обвивка при огневото третиране, считаме че сме се доближили до теоретичния максимум за този тип очистване. Методът е с потенциал за реално практическо приложение.

Литература:

1. Dandekar A., R.T.K. Baker, M.A. Vannice. **Carbon** 36 (1998), p. 1821.
2. Mitev D., R. Dimitrova, M. Spassova, Ch. Minchev, S. Stavrev. **Diamond and Related Materials**, Vol. 16, Issues 4-7, April-July 2007, p. 776-780