

УДК 621.921.343-492.2.:541.128.13

Н.О. Олійник¹, Г.А. Петасюк¹, Г.Д. Ільницька¹, Г.А. Базалій¹, Г.Г. Пюра¹, М.М. Циба²*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України¹**Інститут сорбції проблем ендоекології НАН України²***ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФІКОВАНИХ НАНОПОРОШКІВ
СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ**

Наведено результати експериментальних досліджень формування у нанопорошків синтетичних алмазів фізико-хімічних, адсорбційно-структурних, електропровідних і магнітних характеристик, вмісту і складу домішок за допомогою ріднофазового методу модифікування

Ключові слова: нанопорошки, адсорбційно-структурні та електрофізичні характеристики, модифікування

Н.А. Олейник, Г.А. Петасюк, Г.Д. Ильницкая, Г.А. Базалий, Г.Г. Пюра, Н.Н. Цыба
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
НАНОПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА**

Приведены результаты экспериментальных исследований формирования у нанопорошков синтетических алмазов физико-химических, адсорбционно-структурных, электропроводных и магнитных характеристик, содержания и состава примесей посредством модифицирования жидкофазным методом.

Ключевые слова: нанопорошки, адсорбционно-структурные и электрофизические характеристики, модифицирование

Oliinyk N., Pnytska G., Petasyuk G., Bazaliy G., Pura H., Tsyba N.**PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF MODIFIED SYNTHETIC DIAMOND
NANOPOWDERS**

The results of experimental studies of the characteristics of nanopowders of synthetic diamonds: physico-chemical, adsorption-structural, electrically conductive and magnetic, the content of impurities after modification by liquid-phase method

Keywords: nano-powders, adsorption-structural and electrical characteristics, modification

Постановка проблеми. З використанням нанопорошків синтетичних алмазів розроблено нові композиційні абразивні матеріали, які здатні працювати у екстремальних умовах. Порошки використовують для створення катодів, транзисторів; у хроматографії, медицині та біології в якості адсорбентів; для підвищення міцності, корозійної та зносостійкості гальванічних покриттів та ін. Ефективність використання нових матеріалів у значній мірі залежать від фізико-хімічних характеристик нанопорошків алмазу, які можуть бути сформовані у процесі синтезу, очистки та модифікування порошків.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як відомо, ультрадисперсні вуглецеві матеріали мають розвинену поверхню та високу адсорбційну здатність [1]. Фізико-хімічні характеристики нанопорошків алмазу залежать від енергетичного стану та функціонального покрову поверхні, фазової чистоти та розміру агрегатів частинок [1–4].

Розповсюджений ріднофазовий спосіб модифікування нанопорошків, які містять алмазну та неалмазну форми вуглецю, засновано на використанні різної стійкості форм вуглецю до дії окислювачів. Окислення відбувається за високих швидкостей реакції, проходить по структурним дефектам в об'ємі проміжного прошарку, інколи торкаючись алмазної фази, та формуючи склад поверхневих функціональних груп [4–5]. Однак недостатньо вивчено вплив різних хімічних обробок нанопорошків алмазу на підвищення їх адсорбційної спроможності та однорідності.

Метою роботи є дослідження впливу ріднофазного модифікування нанопорошків синтетичного алмазу на формування їх фізико-хімічних характеристик.

Методика досліджень. Дослідження проведено на зразках нанопорошків синтетичного алмазу детонаційного синтезу марки АСУД 99 виробництва АЛІТ-ІНМ (Житомир, Київ). Модифікування виконували трьома видами хімічних обробок з використанням суміші хромової та сірчаної кислот (1), суміші азотної та сірчаної кислот (2) та лужного плаву (3) при нагріві, а також наступної фізичної нормалізації поверхні промивкою дистильованою водою при температурі кипіння до нейтральної реакції промивних вод.

Дослідження адсорбційно-структурних та фізико-хімічних характеристик нанопорошків алмазу проводили методом адсорбції азоту при низьких температурах за допомогою

газоадсорбційного аналізатора NOVA 2200 («Quantachrome», USA) із застосуванням методів BET та DFT. Такий підхід дозволяє отримувати залежності: адсорбції азоту від його відносного тиску (ізотерма адсорбції) та об'єму пор порошку від радіусу пор.

Для оцінки енергетичного стану поверхні використовували величини адсорбційного та питомого адсорбційного потенціалу (A, A') та поверхневої енергії (σ) [2].

Розрахунок адсорбційного потенціалу проводили наступним чином. Здійснювали апроксимацію експериментальних даних вимірювання об'єму адсорбованого азоту на поверхні порошку при дискретному ряді точок відносного тиску (\tilde{P}). Апроксимацію здійснювали з використанням математичного апарату кубічних сплайнів [6].

Розрахунок адсорбційного потенціалу (A) порошку при зміні відносного тиску від 0,1 до 1,0 із кроком 0,05 виконували за залежністю:

$$A = \frac{R \cdot T \cdot V}{\tilde{P}}, \quad (1)$$

де V – об'єм адсорбованого азоту при дискретному ряді точок відносного тиску \tilde{P} ;

R – універсальна газова константа; T – температура, К.

Розрахунок питомого адсорбційного потенціалу порошку при зміні відносного тиску від 0,1 до 1,0 із кроком 0,05 виконували за залежністю:

$$A' = \frac{R \cdot T \cdot V}{\tilde{P} \cdot S_{\text{BET}}} \quad (2)$$

де V – об'єм адсорбованого азоту при дискретному ряді точок відносного тиску \tilde{P} ;

R – універсальна газова константа; T – температура, К; S_{BET} – питома поверхня порошку, м²/г.

Однорідність порошоків за адсорбційним та питомим адсорбційним потенціалами встановлювали за системно-критеріальним методом кількісної оцінки однорідності надтвердих дисперсних матеріалів. Показник однорідності може змінюватися від 0 до 1. Чим ближче показник до 1, тим однорідність вище [6].

Енергетичний стан поверхні алмазів відбиває величину вільної поверхневої енергії (σ^0). Її зміну ($\Delta\sigma$) визначали при зміні \tilde{P} від 0,1 до 1,0 із кроком 0,05 за залежністю:

$$\Delta\sigma = \sigma^0 - \sigma(T) = RT \int_0^{\tilde{P}} \frac{\Gamma(\tilde{P})}{\tilde{P}} d(\tilde{P}), \quad (3)$$

де Γ – кількість адсорбованого азоту, моль/м².

Права частина рівняння (3) являє собою адсорбційний потенціал взаємодії поверхні алмазів з азотом. При екстраполяції залежностей $\Delta\sigma = f(\tilde{P})$ на вісь $\Delta\sigma$, тобто при відсутності адсорбції ($\Gamma=0$; $\tilde{P} \rightarrow 0$), $\sigma^0 = \sigma(\tilde{A})$, значення $\Delta\sigma$ представлятиме вільну поверхневу енергію порошку алмазу.

Питому магнітну сприйнятливість, питомий електроопір, пікнометричну щільність, масову частку домішок у вигляді неспалимого залишку встановлювали за методиками, які розроблено у ІНМ ім В.М. Бакуля НАН України.

Обговорення результатів дослідження.

Ізотерми адсорбції азоту (рис. 1) нанопорошків алмазу після трьох видів ріднофазового модифікування, що описано вище, схожі та можуть бути віднесені до IV типу класифікації ізотерм, запропонованої С. Брунауером, Л. Демінгом, У. Демінгом та Е. Теллером .

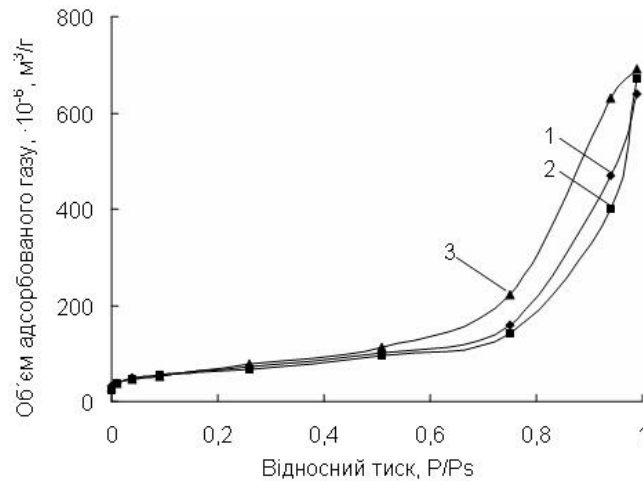


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту при $T = 77,4$ К нанопорошками синтетичних алмазів після різних видів модифікування у суміші хромової та сірчаної кислот (1), суміші азотної та сірчаної кислот (2) при нагріві; витримці у лужному плаві (3)

Енергетичний стан реальної поверхні, тобто вільної поверхневої енергії нанопорошків синтетичного алмазу після модифікування (рис. 2), залежить від кількості активних адсорбційних центрів

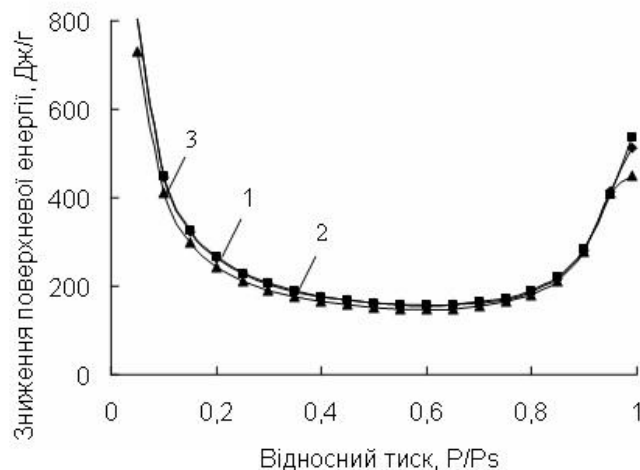


Рис. 2. Експериментальні залежності вільної поверхневої енергії нанопорошків синтетичного алмазу від відносного тиску ($\Delta\sigma = f(P/P_s)$) після різних видів модифікування у суміші хромової та сірчаної кислот (1), суміші азотної та сірчаної кислот (2) при нагріві; витримці у лужному плаві (3)

З наведених даних (рис. 2) випливає, що після обробки порошку у суміші хромової та сірчаної кислот або суміші азотної та сірчаної кислот при нагріві вільна поверхнева енергія становить 802 та 805 Дж/г, після обробки у лужному плаві – становить 729 Дж/г. Таке розходження у величині свідчить про різний енергетичний стан поверхні зерен алмазних порошків завдяки наявності кількості активних адсорбційних центрів. У зв'язку із цим доцільно оцінити енергетичну однорідність поверхні модифікованих нанопорошків алмазу. Для цього визначили адсорбційний та питомий адсорбційний потенціал (рис. 3) при різних \tilde{P} .

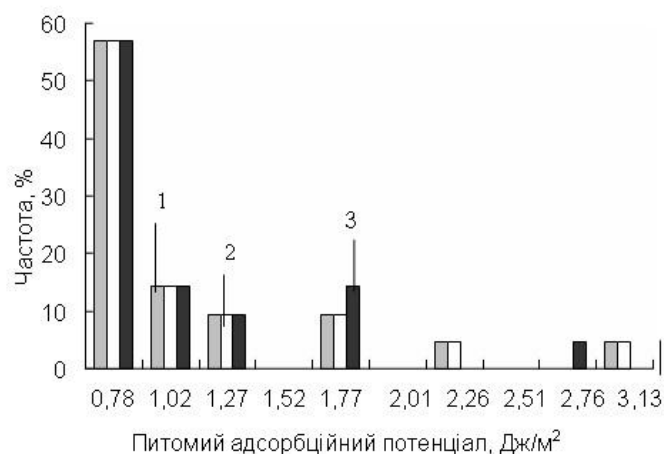


Рис. 3. Розподіл питомого адсорбційного потенціалу нанопорошку марки АСУД 99 після різних видів модифікування у суміші хромової та сірчаної кислот (1), суміші азотної та сірчаної кислот (2) при нагріві; витримці у лужному плаві (3)

З наведених результатів випливає, що в результаті модифікування поверхня алмазів гетерогенна. Питомий адсорбційний потенціал поверхні після модифікування у суміші хромової та сірчаної кислот та суміші азотної та сірчаної кислот при нагріві змінюється від 0,78 до 3,13 Дж/м², а після витримки у лужному плаві – від 0,78 до 2,76 Дж/м². Причому у першому випадку поверхня стає більш активною. Результати розрахунку однорідності розподілу адсорбційного та питомого адсорбційного потенціалів (табл. 1) свідчать, що поверхня порошку енергетично неоднорідна. Показник однорідності знаходиться на рівні 0,50–0,54. Слід зазначити, що модифікування порошку витримкою у лужному плаві (показник однорідності дорівнює 0,54) трохи підвищує енергетичну однорідність поверхні нанопорошку алмазу.

Таблиця 1.

Фізико-хімічні характеристики та однорідність розподілу адсорбційного та питомого адсорбційного потенціалів нанопорошку марки АСУД 99 вихідного та після різних видів модифікування у суміші хромової та сірчаної кислот (1), суміші азотної та сірчаної кислот (2) при нагріві; витримці у лужному плаві (3)

№	Показники	Одиниці виміру	АСУД 99 (вихідний порошок)	Модифікування хімічною обробкою нанопорошку марки АСУД 99		
				Нагрів у суміші хромової та сірчаної кислот	Нагрів у суміші азотної та сірчаної кислот	Витримка у лужному плаві
1	Пікнометрична щільність, d	г/см ³	3,4	3,4	3,4	3,4
2	Масова частка домішок, н.о.	%	0,80	0,45	0,55	0,60
3	Питома магнітна сприйнятливність, χ	$\times 10^{-8}$ м ³ /кг	1,65	0,52	0,65	0,68
4	Питомий електроопір, ρ	Ом·м	$4,2 \times 10^6$	$6,0 \times 10^8$	$2,8 \times 10^7$	$8,7 \times 10^6$
5	Питома площа поверхні, S _{БЭТ}	м ² /г	198,6	237,2	240,2	222,2
6	Об'єм пор, V _p	мл/г	0,93	0,99	1,04	0,97
7	Середній радіус пор, R _p	Å	79,5	83,16	86,40	85,57
8	Адсорбційний потенціал, A	Дж/г	220,3	352,87	367,13	322,09
9	Питомий адсорбційний потенціал, A	Дж/м ²	1,00	1,49	1,53	1,45
10	Однорідність розподілу адсорбційного потенціалу		0,50	0,51	0,51	0,54
11	Однорідність розподілу питомого адсорбційного потенціалу		0,50	0,51	0,51	0,54

Як випливає з наведених результатів, модифікування порошку рідинофазовим методом призводить до того, що фізико-хімічні характеристики та однорідність розподілу адсорбційного та питомого адсорбційного потенціалів нанопорошків синтетичного алмазу суттєво відрізняються від характеристик вихідного порошку.

Тому доцільно розглянути вплив обробок на пористість та диференційну залежність об'єму пор порошку від їх радіусу. Результати дослідження наведено на рис.4

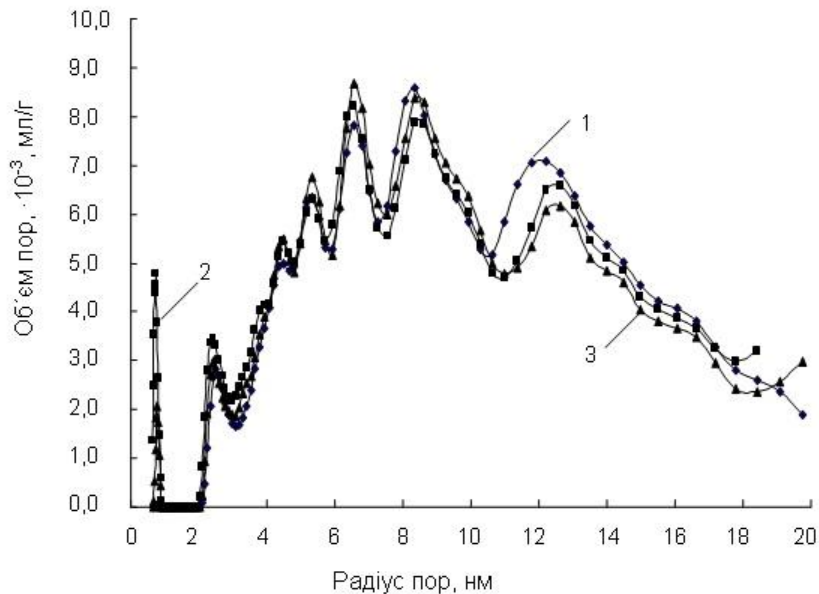


Рис.4. Диференційний розподіл пор за розміром в діапазоні 0–20 нм за методом DFT нанопорошку марки АСУД 99 після різних видів модифікування у суміші хромової та сірчаної кислот (1), суміші азотної та сірчаної кислот (2) при нагріві; витримці у лужному плаві (3)

Згідно до класифікації, прийнятої Міжнародним союзом з теоретичної та прикладної хімії (IUPAC), пори розміром менш за 2 нм – мікропори, 2–50 нм – мезопори, більше 50 нм – макропори. Границя між класами не є чітко визначеною, оскільки вона залежить від форми та природи молекул адсорбату.

Як випливає з рис.4, порошки після трьох видів модифікування мають мікро-мезопористу структуру з розвиненою мезопористістю та розподілення пор за розмірами в інтервалі 2–20 нм у них близькі. Лише обробка сумішшю азотної та сірчаної кислот при нагріві покращує розподіл пор за розмірами, збільшуючи вміст мікропор. Це повинно позитивно впливати на якість гальванічних покриттів, у яких застосовують нанопорошки алмазу, за рахунок покращення доступу іонів електроліту.

Висновки

Експериментально встановлено, що внаслідок модифікування нанопорошку синтетичного алмазу марки АСУД-99 рідинофазовим методом у суміші хромової та сірчаної кислот, суміші азотної та сірчаної кислот при нагріві; витримці у лужному плаві зменшується в 1,5–2,0 рази вміст і склад домішок, зростає на 1–2 порядки питомий електроопір та знижується питома магнітна сприйнятливості в 2,2–3,2 рази, при цьому питома площа поверхні збільшується на 12–20 % та відповідно зростають об'єм пор на 4,0–12,0% та середній радіус пор на 5,0–9,0%, значно підвищується адсорбційний потенціал. За збільшенням впливу на характеристики алмазного нанопорошку три методи модифікування можна розмістити у такій послідовності:

сплав лугами < суміш хромової та сірчаної кислот < суміш азотної та сірчаної кислот.

Визначені значення фізико-хімічних та адсорбційно-структурних характеристик модифікованих нанопорошків алмазу будуть корисні для підвищення ефективності та розширення можливостей їх функціонального застосування в композиційних матеріалах.

Список використаних джерел

1. Малетин Ю.А. Нанопористые углеродные материалы для систем энергонакопления / Ю.А. Малетин, В.В. Стрелко, Н.Г. Стрижакова, П.А.М. Пузий, О.В. Гоженко, А.А. Лысенко, В.Е. Гоба, С.И. Трофименко, Н.В. Сыч, Н.Н. Цыба // Наноразмерные системы и материалы: исследования в Украине. - К.: Академперіодика, 2014.- электронное издание на CD-ROM, - С.645-649.
2. Богатырева Г.П. Физико-химические свойства и морфометрические характеристики микропорошков природного и синтетического алмаза / Г.П. Богатырева, Г.А. Петасюк // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: збірник наукових праць Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України.- серія Матеріалознавство.- К.: Логос, 2010.- С. 52-59.
3. Новиков Н.В. Физико-химические свойства новых марок алмазных микропорошков детонационного синтеза / Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Н.А. Олейник, Г.А. Базалій, Н.И. Заика, Л.М. Тимошенко // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сборник научных трудов. - Киев.-2009.- Выпуск 12.- С.305-311.
4. Ільницька Г.Д. Рідиннофазне активування та модифікування поверхні вуглецевих микропорошків / Г.Д. Ільницька, Н.О. Олійник, О.М. Сизоненко, Г.А. Базалій, Є.В. Липян, А.С. Торпаков // Сборник тезисов IX Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» МЕЕ-2016. (15-19.08.2016, Коблево), Украина, 2016. - С.63.
5. Долматов Ю.В. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение. - Успехи химии, **76**:4 (2007), 375–397; Russian Chem. Reviews, **76**:4 (2007), 339–360.
6. Петасюк Г.А. Системно-критеріальний метод кількісної оцінки однорідності надтвердих дисперсних матеріалів / Г.А. Петасюк // Фізико-хімічна механіка матеріалів.–2003.– №5.– С. 101–105.

Стаття надійшла до редакції 10.05.2017