

УДК 539.23

**А. О. Поздняков^{1, 2, *}, А. П. Возняковский^{3, **},
А. В. Калинин³**

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия

²Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург,
Россия

³Федеральное унитарное государственное предприятие
“Научно-исследовательский институт синтетического каучука
им. акад. С. В. Лебедева”, г. Санкт-Петербург, Россия

**ao.pozd@mail.ioffe.ru*

***apvozn@gmail.com*

Механизм функционализации поверхности детонационных наноалмазов: масс-спектрометрическое исследование

С помощью метода термодесорбционной масс-спектрометрии сравнивали процессы образования летучих продуктов при нагревании смесей детонационных наноалмазов с перфторированным спиртом и наноалмазов, подвергнутых направленной химической модификации перфторированным спиртом. Обнаружена смена механизма деструкции и повышение на ~100 °С термостабильности перфторированного спирта в результате направленной химической модификации, предложены наиболее вероятные модели функционализации через водородные и ковалентные связи гидроксильной группы фторрадикалов с карбоксильными группами поверхности наноалмазных частиц, сделаны оценки степени функционализации и энергий активации десорбции продуктов деструкции функционализированных молекул.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, функционализация поверхности, механизм функционализации, метод масс-спектрометрии.

Функционализация поверхности детонационных наноалмазов (ДНА) радикалами различной природы является перспективным направлением расширения областей их практического применения – от оптики и медицины до трибологии [1–3]. Она состоит из последовательности ряда физико-химических процессов: очистки порошков ДНА, дезагрегации, активации поверхности наночастиц. Как правило, стремятся использовать механизм синтеза, приводящий к максимальной степени функционализации. Определение конкретного механизма координации молекул функционализатора на поверхности наночастицы и количественные оценки различных состояний связывания этих молекул представляют собой взаимосвязанные и практически важные задачи, для решения которых используются различные экспериментальные подходы (см. [3, 4] и ссылки в них). В настоящей работе для характеристики химической функционализации поверхности ДНА использовали экспериментальный подход, основанный на данных метода термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС), позволяющих сопоставлять как состав, так и температурные зависимости образования продуктов десорбции.

© А. О. ПОЗДНЯКОВ, А. П. ВОЗНЯКОВСКИЙ, А. В. КАЛИНИН, 2018

Использовали ДНА марки АСУД (Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины). В качестве функционализатора был выбран октафторпентанол – ОФП ($C_5H_3F_9O$), прозрачная бесцветная жидкость с температурой плавления $-65\text{ }^\circ\text{C}$ и температурой кипения $141\text{ }^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении, давление пара ОФП при комнатной температуре ~ 30 мм рт. ст. [5]. Исследовали два варианта функционализации образцов ДНА радикалом ОФП:

– физическая функционализация – в этом случае ДНА небольшими порциями при постоянном перемешивании вводили в избыток ОФП, полученную взвесь выдерживали в поле ультразвука в течение ~ 1 ч;

– химическая функционализация – проводили по методике, изложенной в [6], процедура функционализации заключалась в обработке тионилхлоридом поверхности ДНА и последующей реакции ДНА с алкоголятом ОФП. Как показано в [6], такая модификация приводит к резкому повышению степени дисперсности ДНА в малополярных средах.

Масс-спектры регистрировали с помощью описанного в [7] спектрометра типа масс-рефлектор (энергия ионизирующих электронов ~ 90 эВ). Образцы ДНА готовили выпариванием соответствующих суспензий на поверхности танталовой фольги (толщина ленты ~ 200 мкм, площадь занимаемая образцом $\sim 1\text{ см}^2$, расчетная толщина исследуемых пленок – менее 1 мкм). Подложку со сформированным на ее поверхности образцом помещали в камеру масс-спектрометра. При достижении вакуума $\sim 10^{-7}$ Торр проводили резистивное нагревание подложки. В ходе нагревания с шагом $\sim 0,5$ с одновременно регистрировали (с помощью программы на базе LabViewTM) масс-спектры во всей области измерений, интенсивности выбранных линий масс-спектра, температуру образца (измеряли приваренной к подложке с обратной стороны от образца термопарой хромель-алюмель) и общее давление (измеряли комбинированным датчиком давления типа Пирани/холодный катод 972В Dual MagTM, MKS, США) в вакуумной камере прибора. Увеличение давления в ходе ТДМС экспериментов не превышало $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ Торр.

Контрольные эксперименты показали, что жидкий ОФП закипает и быстро (по сравнению со временем подготовки термодесорбционного эксперимента – часы), десорбирует в условиях непрерывной откачки и удаляется из вакуумной камеры. На рис. 1, а показан масс-спектр газообразного ОФП, зарегистрированный при помещении в камеру масс-спектрометра образца жидкого ОФП. Основные линии спектра (массовые числа и соответствующие им ионы в порядке понижения интенсивности) следующие: $m/z = 31$ (CF^+), 29 (CH_2O^+), 69 (CF_3^+), 51 (CH_2F^+), 100 ($C_2F_4^+$), 131 ($C_3F_3^+$) и (см. участок спектра, показанный в увеличенном виде) $m/z = 163$ ($C_4HF_6^+$). В условиях экспериментов по регистрации полных масс-спектров молекулярный ион ($m/z = 250$) был ниже уровня чувствительности.

На рис. 1, б показан типичный масс-спектр летучих продуктов термодесорбции, регистрируемый при нагревании слоев физической смеси ОФП с наноалмазами на танталовой подложке. Основные линии спектра (в порядке понижения интенсивности) следующие: $m/z = 51$ (CHF_2^+), 44 (CO_2^+ и C_2HF^+), 69 (CF_3^+), 131 ($C_3F_3^+$), 31 (CF^+), 181 ($C_4F_7^+$), 200 ($C_4F_8^+$) и другие малоинтенсивные линии, например, с $m/z = 93, 100, 113, 119$. Спектр содержит линии продуктов [8] термического разложения спирта, например, по реакции: $OH-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3 \rightarrow CF_3-CF_2-CF_2 = CF_2 + CH_2FOH$, а температурный диапазон термостабильности наблюдаемых продуктов согласуется с литературными данными о термостабильности чистых перфторированных спиртов

[9]. Энергия активации десорбции продуктов деструкции ОФП, определенная в координатах Аррениуса для начального участка кривой, составила ~ 140 кДж/моль. Поскольку исходный жидкий ОФП быстро десорбирует в вакуумных условиях эксперимента, то при нагревании разлагается ОФП, вероятно, удерживаемый в порах агрегатов ДНА. Во вставке к рис. 1, б показаны характерные температурные зависимости интенсивности линий, входящих в спектр продуктов десорбции, образующихся при нагревании смеси наноалмаза с ОФП, и не входящих в спектр (см. рис. 1, а) газообразного ОФП ($m/z = 181$), а также линий с $m/z = 44$.

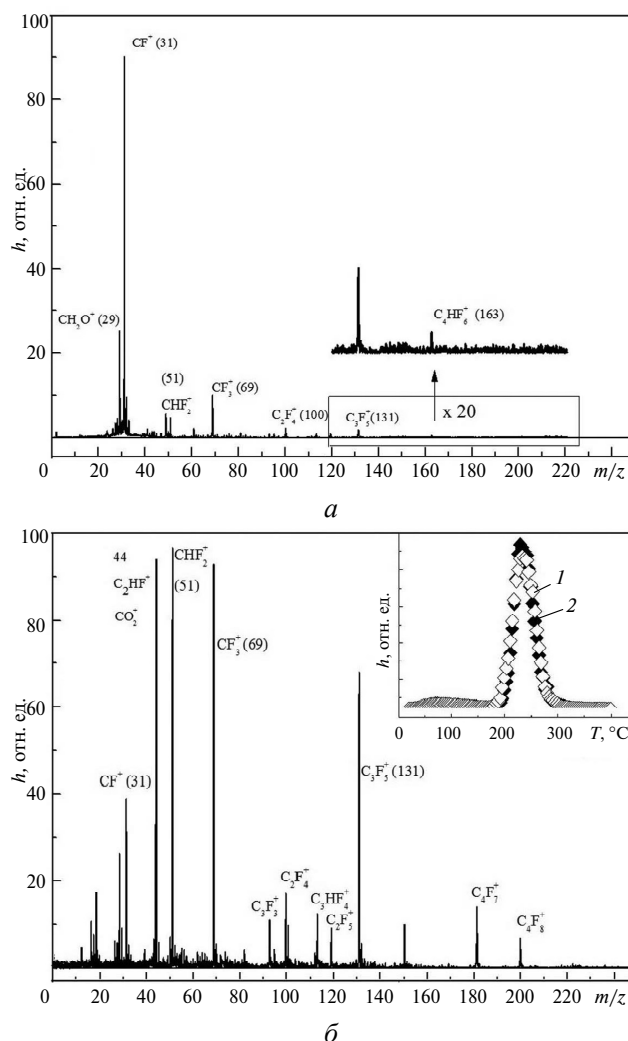


Рис. 1. Масс-спектры ОФП в газовой фазе при комнатной температуре (а) и продуктов десорбции при нагревании пленок, полученных из физической смеси наноалмазов в ОФП (б); вставка – зависимости скорости образования некоторых линий масс-спектра от температуры при нагревании смеси наноалмаза с ОФП: $m/z = 44$ (1) и 181 (2); скорость нагревания – $\sim 5 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$.

На рис. 2 показан типичный масс-спектр летучих продуктов термодесорбции, регистрируемый при нагревании слоев химически модифицированных наноалмазов. Спектр качественно отличается от спектров, регистрируемых

при нагревании тонких слоев физической смеси наноалмаза в ОФП. В данном случае спектр по составу линий согласуется со спектром чистого ОФП (см. рис. 1, *a*). Отличие спектра ОФП и спектра образующихся продуктов десорбции при нагревании химически модифицированных наноалмазов заключается в наличии в последних (см. рис. 2) линии с $m/z = 44$, отсутствующей в спектре ОФП (см. рис. 1, *a*). Эта линия спектра, очевидно, не относится к спектру продукта деструкции ОФП (см. рис. 1, *b*), также содержащему линию с $m/z = 44$, поскольку другие характерные линии продуктов деструкции ОФП соответствующей интенсивности не зарегистрированы. Линия с $m/z = 44$ является основной в спектре CO_2 [8] и выход этой молекулы одновременно с ОФП является адекватной интерпретацией спектра деструкции химически модифицированных ДНА. Можно ожидать, что в химически модифицированном продукте присутствуют комплексы (см. фрагмент структуры во вставке к рис. 2) гидроксильной группы молекул ОФП, связанной с карбоксильной группой поверхности наноалмазной частицы водородной связью, что предполагает ориентацию гидроксильной группы молекулы ОФП в направлении поверхности наноалмаза и удаление от нее алифатической части этой молекулы. Карбоксильная группа выбрана в связи с тем, что во многих исследованиях продуктов разложения наноалмазов и других углеродных материалов образование CO_2 (см. [3, 4] и ссылки в них) объясняют разложением карбоксильных групп.

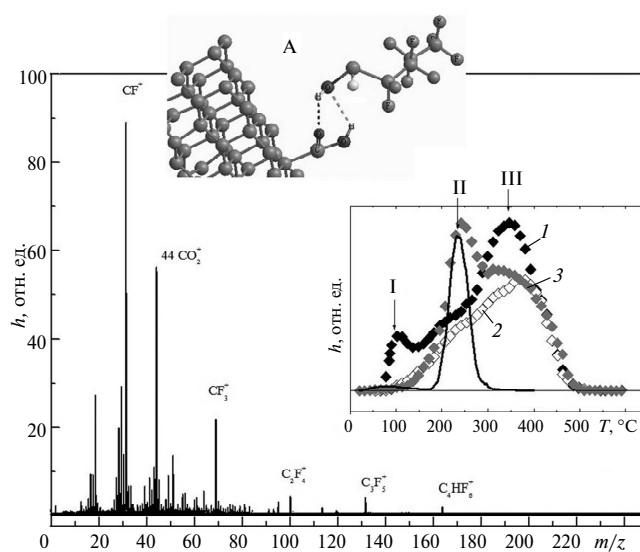


Рис. 2. Масс-спектр продуктов десорбции при нагревании наноалмазов после химической модификации; вставка – зависимости интенсивности некоторых линий масс-спектра от температуры при нагревании: $m/z = 163$ (1) и 44 (2) для химически модифицированных наноалмазов, $m/z = 44$ (3) для смеси химически модифицированного продукта в ОФП; сплошная линия – зависимость линии спектра с $m/z = 44$ для физической смеси наноалмазов с ОФП от температуры; I–III – стадии десорбции (см. текст); А – фрагмент модели комплекса карбоксильной группы на поверхности частицы наноалмаза, связанной с ОФП водородной связью (атомы водорода на поверхности наноалмаза не показаны); скорость нагревания $\sim 5 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$.

Другим возможным механизмом связывания ОФП с поверхностью частицы ДНА является ковалентная связь. Вероятная схема разложения ОФП, ковалентно привитого через карбоксильную группу поверхности наноалмаза,

это отщепление перфторированного олефина с одновременным декарбокислированием: $\text{ДНА}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3 \rightarrow \text{ДНА}-\text{CH}_2\text{F} + \text{CO}_2\uparrow + \text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_3\uparrow$ (вертикальные стрелки показывают десорбирующийся при нагревании продукт). В случае ОФП, ковалентно привитого к частице ДНА через гидроксильную группу поверхности наноалмаза, вероятным механизмом деструкции может быть реакция диссоциации по простой эфирной связи: $\text{ДНА}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3 \rightarrow \text{ДНА}-\text{OH} + \text{CFH} = \text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3\uparrow$. Анализ баз данных масс-спектров [8] показал, что спектры предложенных в схемах перфторолигомеров по составу линий близки к спектру ОФП (см. рис. 1, а), но характеризуются повышенной интенсивностью линий со значениями m/z , больших чем линии с $m/z = 31$. Спектр продуктов термодеструкции модифицированных наноалмазов (см. рис. 2) имеет меньшую (\sim в 4 раза) относительную интенсивность линии с $m/z = 31$, чем интенсивность характерных линий с $m/z = 51, 69, 100, 131, 163$ по сравнению со спектром чистого ОФП (см. рис. 1, а). Это может указывать на присутствие в химически модифицированных ДНА ковалентно привитого ОФП. Наличие в спектрах модифицированных ДНА интенсивных линий CO_2 при отсутствии линий, характерных для термодеструкции чистого ОФП, может указывать на предпочтительное ковалентное связывание фторрадикала через карбоксильную группу, как и в случае комплекса с водородной связью ОФП–карбоксильная группа (см. рис. 2). Количественное определение доли ковалентно привитых радикалов требует детального исследования спектров обусждаемых фторсоединений в одинаковых условиях эксперимента.

ТДМС-эксперименты показали, что регистрируемая при нагревании кинетика изменения интенсивности линий спектров химически модифицированного наноалмаза существенно отличается от кинетики для смесей наноалмазов с ОФП. Во вставке к рис. 2 показаны характерные температурные зависимости интенсивности линии, входящей в спектр продуктов десорбции химически модифицированных наноалмазов ($m/z = 163$), которая не наблюдается в спектрах смеси ОФП с наноалмазом (см. рис. 1, б), а также линии с $m/z = 44$. Видно, что зависимости имеют достаточно сложный характер и характеризуются более высокими температурами максимумов скоростей десорбции по сравнению со смесями ДНА в ОФП, что, в совокупности с данными о составе продуктов, говорит как о смене механизма деструкции, так и о повышенной термостабильности ОФП в химически модифицированных ДНА. Характер десорбции в первом приближении имеет три стадии, указанные вертикальными стрелками (I–III). На стадии I происходит образование ОФП при пренебрежимо малом повышении интенсивности линии, относящейся к CO_2 , а на стадиях десорбции при более высоких температурах образование этих продуктов происходит синхронно. Были проведены контрольные эксперименты со смесями химически модифицированного наноалмаза в жидком ОФП. Видно (см. рис. 2, вставка, кривая 3), что в этом случае, при практически неизменной форме десорбции на стадии III несколько возрастает интенсивность десорбции на стадии II, соответствующая кинетике изменения этой линии при нагревании смеси наноалмаз–ОФП (см. рис. 2, вставка, сплошная линия). Это указывает на возможность разложения непривитого ОФП на стадии десорбции II. Одновременность образования CO_2 и ОФП на стадиях II и III для химически привитых наноалмазов может указывать на то, что прививка ОФП к наноалмазам приводит к формированию единой системы частица–радикал, формируя молекулярные комплексы с собственными энергетическими параметрами, причем можно ожидать, что термостабиль-

ность карбоксильных групп в комплексе будет отличаться от их термостабильности в исходных наноалмазах.

Анализ кривых термодесорбции в координатах Аррениуса для начальных участков кинетических стадий показал, что энергия десорбции ОФП составляет ~ 50 кДж/моль на стадии I и $\sim 140\text{--}200$ кДж/моль на стадиях II и III (см. рис. 2). Оценка энергий десорбции на стадиях при более высоких температурах осложнена сильным перекрытием их начальных участков с более низкотемпературными стадиями десорбции и может быть улучшена в специальных экспериментах с варьируемыми скоростями нагревания. Тем не менее, можно отметить, что эти значения согласуются с характерными энергиями межмолекулярных сил для стадии I (типичные значения энтальпии испарения фторспиртов $\sim 40\text{--}50$ кДж/моль [10]), водородных [11] и слабых ковалентных сил для стадий II и III.

Для количественных оценок десорбирующихся продуктов было использовано уравнение баланса мощностей потоков в камере масс-спектрометра при постоянной откачке [12]:

$$kT \frac{dN(t)}{dt} = s\Delta p(t) + V \frac{d\Delta p}{dt},$$

где $N(t)$ – зависимость от времени полного числа молекул, десорбирующихся с открытой поверхности образца в вакуум; Δp – повышение давления над уровнем фона в результате десорбции; k – постоянная Больцмана; T – температура в градусах Кельвина; V – объем откачиваемой камеры; s – скорость откачки (в нашем случае оцениваемая как $s \cong 0,1 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $V \cong 0,02 \text{ м}^3$). С помощью данного соотношения проведен расчет числа привитых радикалов ОФП на одну частицу ДНА по полученным зависимостям (не показаны) полного давления в вакуумной камере от времени при монотонном нагревании. Например, если в расчете принять, что стадия десорбции III (см. рис. 2) относится к привитому к поверхности частицы ДНА радикалу, и учесть, что частица ДНА с характерным диаметром 5 нм содержит около 10^4 атомов углерода, то число таких радикалов на одну частицу ДНА будет составлять единицы штук. Отметим, что десорбирующиеся спирты могут вторично сорбироваться стенками вакуумной камеры в ходе нагревания образца, снижая, тем самым, поток молекул в ионный источник, т. е. оценки являются минимальными и можно ожидать более высоких реальных значений степени функционализации.

ВЫВОДЫ

Проведенная методом ТДМС идентификация полных спектров деструкции с одновременным анализом зависимостей скоростей образования различных продуктов показала эффективность химической прививки перфторированных спиртов к поверхности ДНА.

Химическая прививка фторированного спирта к поверхности ДНА приводит к формированию единой системы частица–радикал, формируя молекулярные комплексы с собственными энергетическими параметрами

Термостабильность радикала фторированного спирта в химически модифицированных ДНА выше, чем фторированного спирта, адсорбированного на поверхности ДНА.

Минимальная оценка числа привитых на изолированную частицу ДНА диаметром ~ 5 нм радикалов составляет единицы штук.

За допомогою методу термодесорбційної мас-спектрометрії порівнювали процеси утворення летких продуктів при нагріванні сумішей детонаційних наноалмазів з перфторированим спиртом і наноалмазів, підданих спрямованій хімічній модифікації перфторированим спиртом. Виявлено зміну механізму деструкції і підвищення на ~100 °C термостабільності перфторированого спирту в результаті спрямованої хімічної модифікації, запропоновано найбільш ймовірні моделі функціоналізації через водневі і ковалентні зв'язки гідроксильної групи фторрадикалів з карбоксильними групами поверхні наноалмазних частинок, зроблено оцінки ступеня функціоналізації і енергій активації десорбції продуктів деструкції функціоналізованих молекул.

Ключові слова: детонаційні наноалмази, функціоналізація поверхні, механізм функціоналізації, метод мас-спектрометрії.

The volatile products formed upon heating the blends of detonation nanodiamonds (DND) with perfluorinated alcohol and DNDs chemically modified with perfluorinated alcohol were compared by means of thermal desorption mass-spectrometry. The chemical modification is shown to result in the increase of the thermal stability of perfluorinated alcohol (approximately by 100 °C). The probable molecular models of the functionalization via hydrogen and covalent bonds of fluororadicals are discussed. The degree of functionalization and activation energies of the desorption products of decomposition of functionalizing molecules are estimated.

Keywords: detonation nanodiamonds, surface functionalization, mass-spectrometry, mechanism

1. Mochalin V. N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Yu. The properties and applications of nanodiamonds // Nature nanotechnology. – 2012. – 7, N 1. – P. 11–23.
2. Bansal R. C., Donnet J. B., Stoeckli F. Active Carbon. – N.Y.: Marcel Dekker, 1988.
3. Ghimbeu C. M., Gadiou R., Dentzer J., Schwartz D., Vix-Guterl C. Influence of surface chemistry on the adsorption of oxygenated hydrocarbons on activated carbons // Langmuir. – 2010. – 26, N 24. – P. 18824–18833.
4. Shenderova, O., Kosheev A., Zaripov N., Petrov I., Skryabin Y., Detkov P., Turner S., Tendeloo G. V. Surface chemistry and properties of ozone-purified detonation nanodiamonds // J. Phys. Chem. C. – 2011. – 115. – P. 9827–9837.
5. Meeks A. C., Goldfarb I. J. Vapor pressure of fluoroalcohols // J. Chem. Eng. Data. – 1967. – 12, N 2. – P. 196–196.
6. Voznyakovskii A. P., Kalinin A. V., Mokeev M. V., Agibalova L. V., Vlasova E. N. Surface modification of detonation nanodiamonds by the perfluorobutyl radical // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – 85, N 7. – P. 1121–1125.
7. Pozdnyakov A. O., Voznyakovskii A. P., Ginzburg B. M. Mass-spectrometric analysis of water desorption upon polyurethane wear in vacuum // Key Eng. Mater. – 2016. – 674. – P. 115–120.
8. NIST Standard Reference Database: NIST/EPA/MSDC Mass Spectral database, PC Version 3.0 / Eds. S. G. Lias, S. E. Stein. – Maryland, US, 1990.
9. Ловлейс А., Роуч Д., Постельнек У. Алифатические фторсодержащие соединения / Пер. с англ. А. В. Фокина под ред. акад. И. Л. Кнунянца. – М.: Изд-во иностр. лит., 1981. – 345 с.
10. Rochester C. H., Symonds J. R. Thermodynamic studies of fluoroalcohols. Part 1. Vapour pressures and enthalpies of vaporization // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1973. – 69. – P. 1267–1273.
11. Пиментел Дж. Водородная связь. – М.: Мир, 1964. – 462 с.
12. Barnard G. P. Modern mass-spectrometry. – London: Institute of Physics, 1953. – 326 p.

Поступила 15.11.16