

Инструмент, порошки, пасты

УДК 666.233

**В. Ю. Долматов^{1,*}, И. И. Кулакова², V. Myllymäki³,
A. Vehanen³, А. А. Бочечка^{4,**}, А. Н. Панова⁴,
В. Т. Т. Nguyen⁵**

¹ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро
«Технолог», г. Санкт-Петербург, Россия

²Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия

³Carbodeon Ltd. Oу, Vantaa, Финляндия

⁴Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина

⁵Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

*DiamondCentre@mail.ru

**bochekha@ism.kiev.ua

Инфракрасные спектры алмазов различного генезиса и способов очистки

Сопоставлены ИК-спектры алмазов различного генезиса, как природных, так и искусственных – детонационного, динамического и статического синтеза, подвергнутых очистке в различных условиях. Показано, что в ИК-диапазоне имеются полосы поглощения при 421, 945, 1022, 2854, 2920 и 3368 см⁻¹, характерные для большинства исследованных образцов. Установлено, что независимо от генезиса алмазов при их очистке с использованием серной кислоты в ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения связей S–S, C–S, а после очистки в азотной кислоте – связей C–N. Подтверждено наличие функциональных групп C–H и –OH.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, поликристаллические алмазы, алмаз статического синтеза, природный алмаз, инфракрасная спектроскопия, химическая очистка, функциональные поверхностные группы.

ВВЕДЕНИЕ

Инфракрасные (ИК) спектры твердого тела являются важной характеристикой, позволяющей определить ряд физических и химических параметров, таких как коэффициент поглощения, вид кристаллической структуры, природа и состав поверхностных функциональных групп и т. д.

© В. Ю. ДОЛМАТОВ, И. И. КУЛАКОВА, V. MYLLYMÄKI, A. VEHANEN, А. А. БОЧЕЧКА, А. Н. ПАНОВА,

В. Т. Т. NGUYEN, 2016

Для исследования алмазов широко использовалась инфракрасная спектроскопия (ИКС) [1–5]. Однако получаемая информация о колебательных состояниях в алмазе зависит от размера кристаллов. В ИК-спектрах проявляются колебания как самой алмазной решетки и различных дефектов в ней, так и колебания связей на алмазной поверхности, покрытой функциональными группами, образовавшимися за счет насыщения свободных валентностей поверхностных атомов углерода во время их синтеза и последующих обработок. При этом вклад последней составляющей в общий спектр будет увеличиваться с уменьшением размера кристаллов алмаза (увеличивается содержание атомов углерода на поверхности ($N_{\text{пов}}$) относительно общего числа атомов углерода в частице ($N_{\text{общ}}$)) и будет максимальным для детонационных наноалмазов (размер наноалмаза ~ 4 нм). С помощью ИКС на поверхности образцов после их очистки различными способами (HClO_3 , O_3 , CrO_3 в H_2SO_4 , $\text{HCl}+\text{HNO}_3$, H_2O_2 , HNO_3 , NO_2 , $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{SO}_3$ [6]) были определены с разной степенью достоверности функциональные группы: кислородсодержащие (гидроксильные, карбонильные, эфирные, ангидридные и др.), азотсодержащие (аминные, амидные, циано- и нитрогруппы и др.), сульфоновые и т. д.

Как правило, во всех предыдущих работах по ИКС алмазов не прослеживалась их предыстория (особенности метода получения, очистки) и ее влияние на характер спектров. Исследователи часто не указывали производителей алмазов и используемый вариант очистки.

Целью работы было выявление особенностей ИК-спектров различных типов алмазов в первую очередь в зависимости от их химической очистки. Данная работа является продолжением работы [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы алмазы различного генезиса (детонационного, динамического и статического синтеза, природные) и химической очистки. Сведения о происхождении алмазов и условия их очистки сведены в табл. 1.

Авторы стремились к максимальному по возможности сужению диапазона размеров алмазных частиц, чтобы в спектрах проявлялись и колебания алмазной решетки с объемными дефектами, и колебания в группах поверхностного функционального покрова.

ИК-спектры поглощения регистрировали на приборе Shimadzu FTIR 8400 в таблетках с KBr. Состав для таблеток готовили, тщательно перетирая в агатовой ступке порошки KBr и алмазов, взятые в массовом соотношении 100:1, давление прессования составляло 300 МПа, толщина таблетки была $\sim 0,1$ мм. Подготовку образцов и регистрацию спектров проводил, как и в [1], в одинаковых условиях один и тот же исполнитель в ФГУП “СКТБ “Технолог”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–6 представлены ИК-спектры исследованных алмазов (см. табл. 1).

Поскольку анализ ИК-спектров образцов необходимо проводить в сопоставлении друг с другом, для большей наглядности все данные по максимумам полос поглощения сведены в табл. 2, где указаны значения волновых чисел и интерпретация полос.

В ИК-спектрах образцов искусственных алмазов (образцы 1–5, см. рис. 1–5), как и следовало ожидать, присутствуют очень сильные полосы поглощения

ния в диапазоне 3420–3370 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями О–Н групп, и полосы поглощения средней интенсивности в диапазоне 1635–1608 см^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям ОН-групп в адсорбированных молекулах воды.

Таблица 1. Исследованные алмазы различного генезиса

№	Исследуемый образец	Производитель	Способ очистки
1	Детонационные наноалмазы (ДНА) (подрыв заряда ТГ 50/50 в газовой среде) (4–6 нм)	ООО “Сидал”, г. Лесной, Россия	Смесь CrO_3 и H_2SO_4 (конц)
2	Дезагрегированные ДНА (~ 10 нм)	Nanocarbon Research Ltd, Япония [7]	Данные отсутствуют
3	Спеченные ДНА (PDD), (1–3 мкм)	ЗАО “Алит”, г. Житомир, Украина	HCl ; CrO_3 и H_2SO_4 (конц)
4	МикropошкИ алмаза динамического синтеза (из смеси графита и ВВ) (1–3 мкм)	НИИ механики, г. Красноармейск, Россия	Смесь CrO_3 и H_2SO_4 (конц)
5	Наноалмазы статического синтеза АСМ 0,1/0 (1–100 нм)	Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля, г. Киев, Украина	HCl ; CrO_3 и H_2SO_4 (конц); HNO_3 + HCl ; NaOH
6	Порошки природного алмаза (~ 200 мкм)	г. Мирный, Якутия, Россия	Смесь HCl + HF + H_2SO_4
7	ДНА, модифицированные во время детонационного синтеза (образцы сравнения [1]) (4–6 нм)	ФГУП “СКТБ “Технолог”, г. Санкт-Петербург, Россия	HNO_3 , 240 °С, 100 атм [8]

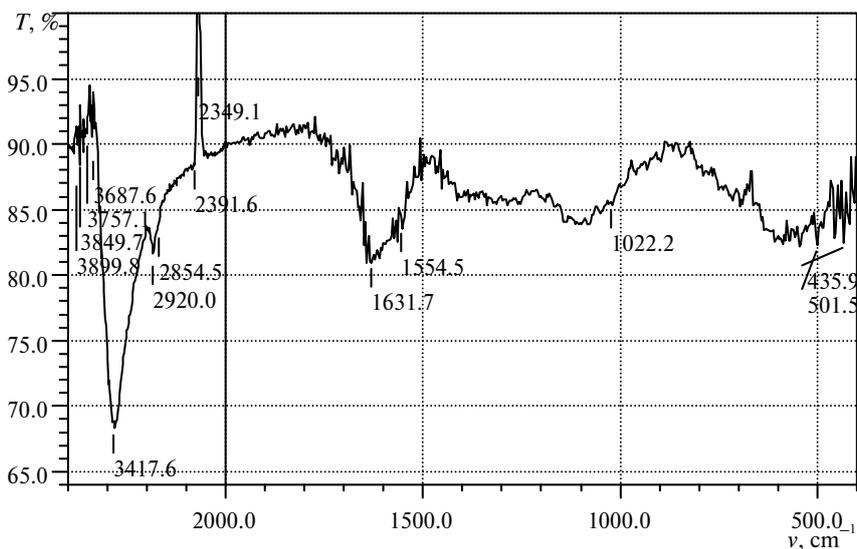


Рис. 1. ИК-спектр ДНА (образец 1, см. табл. 1).

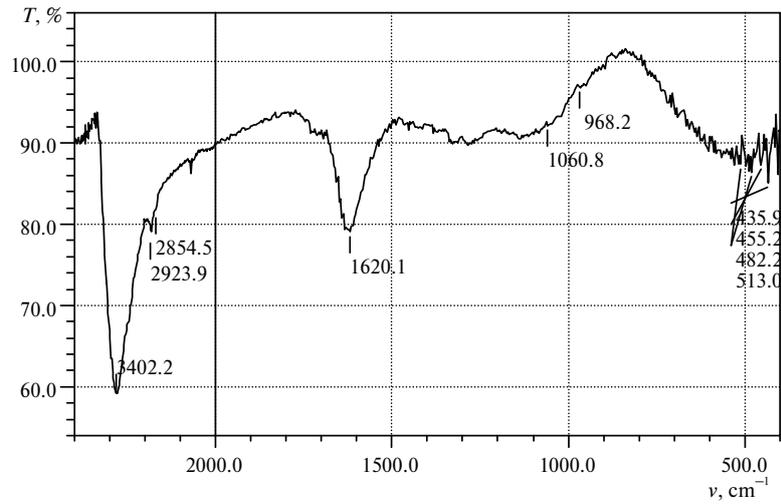


Рис. 2. ИК-спектр дезагрегированных ДНА (образец 2, см. табл. 1).

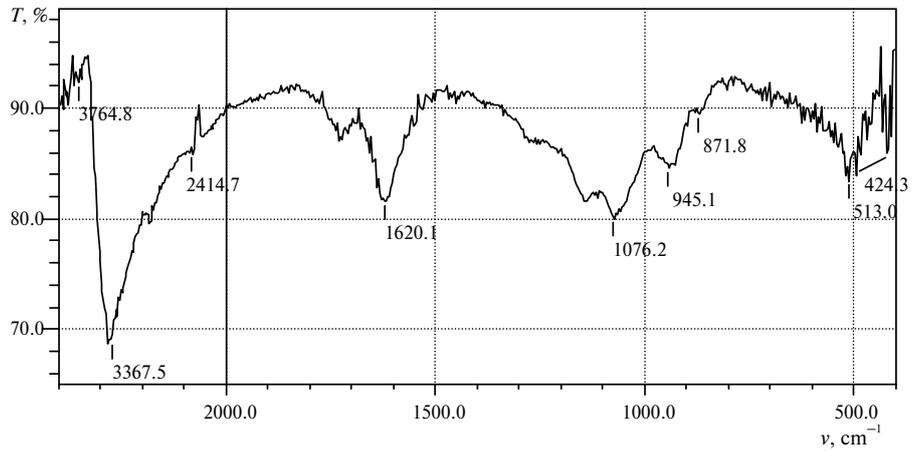


Рис. 3. ИК-спектр спеченных ДНА (PDD) (образец 3, см. табл. 1).

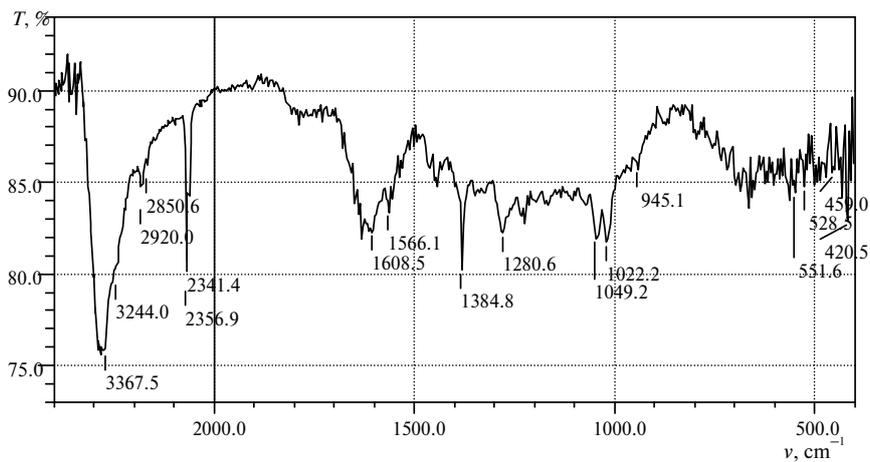


Рис. 4. ИК-спектр микропорошка алмаза динамического синтеза (образец 4, см. табл. 1).

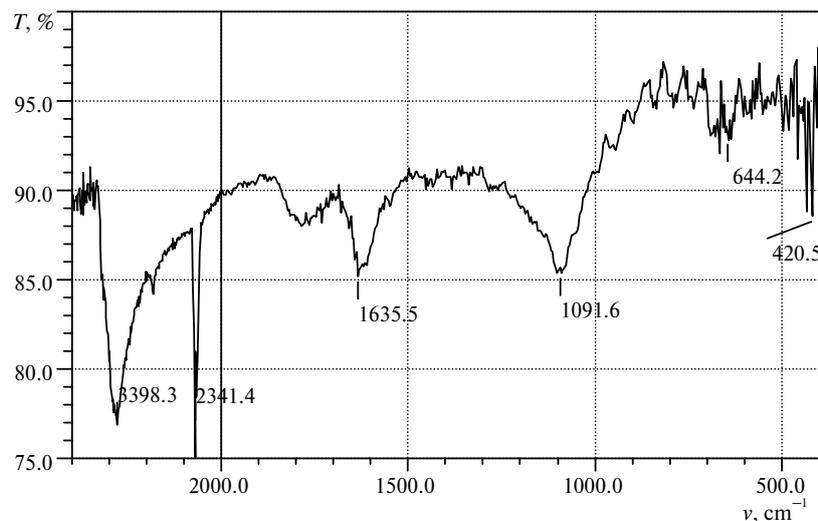


Рис. 5. ИК-спектр нанодIAMONДОВ статического синтеза АСМ 0,1/0 (образец 5, см. табл. 1).

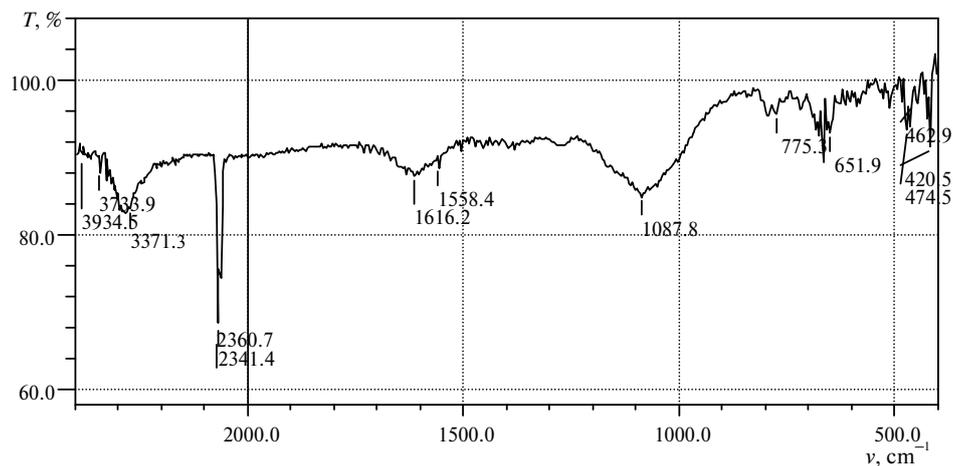


Рис. 6. ИК-спектр порошка природного алмаза (образец 6, см. табл. 1).

В ИК-спектре природного алмаза (образец 6, см. рис. 6.) интенсивность полос поглощения с максимумами при 3371 и 1616 см^{-1} значительно ниже. Это, по-видимому, связано с меньшей величиной поверхности образца и, следовательно, с меньшим вкладом поверхностных групп в общее поглощение. Оба диапазона полос, очень близких к аналогичным полосам поглощения образцов сравнения [1], частично перекрываются соседней полосой (1732 см^{-1}), отвечающей колебаниям карбонильной группы (см. табл. 2).

В отличие от образцов сравнения [1] в исследуемых шести образцах различных алмазов полоса 1732 см^{-1} , отвечающая колебаниям карбонильной группы, не обнаружена. Однако является ли это подтверждением силы или, напротив, слабости окислительной активности используемых для очистки составов, вопрос остается открытым.

В ИК-спектрах всех образцов присутствуют полосы поглощения (в диапазонах $552\text{--}421\text{ см}^{-1}$, $652\text{--}644\text{ см}^{-1}$), обусловленные колебаниями серосодержащих групп (S-S, C-S), связанных с алмазной поверхностью. Сведений по химической очистке образца 2 авторам не было предоставлено, однако, его

ИК-спектр поглощения указывает на возможное использование серной кислоты (поглощение S-содержащих групп при 455 и 436 см⁻¹) и азотной кислоты (поглощение N-содержащих групп при 582 см⁻¹).

Таблица 2. Полосы поглощения в ИК-спектрах образцов алмазов различного генезиса и разных производителей (см. табл. 1), см⁻¹

Диапазон и характерные линии образцов ДНА						Интерпретация ИК-спектра
Образцы сравнения из [11])	Классические ДНА (образец 1)	Раздробленные (~10 нм) ДНА (образец 2)	Раздробленные (1–3 мкм) спектры ДНА (PDD) (образец 3)	Микропорошок алмаза динамического синтеза (1–3 мкм) (образец 4)	Наноалмазы статического синтеза АСМ 0, 1/0 (1–100 нм) (образец 5)	
517 сл– 532 сл	436 сл	436 сл 455 сл	421 сл	421 сл	421 сл	
				459 ср		–S–S–
					463 сл 475 сл	
	502 сл					
				528 сл 552 сл		
582 сл 586 оч. сил (1)		582 сл				O–N=O
636 ср 652 сл (3)					644 сл 652 сл	Валентные колебания –C–S– или C–H
					775 сл	
829 сл (8)						NO ₂
			872 сл			
883 сл (2)			945 ср	945 ср		
887 сл (2)		968 сл				Валентные колебания C–N или деформационные колебания –C–O–C–
899 сл– 930 сл	1022 сл			1022 сл		
				1049 сл		
		1061 сл				
			1076			
					1088 ср	Поглощение азотных примесных центров (1100)
1111 ср (3)					1092 сил	
1126 ср (2)						C–H
1134 ср (3)						

Таблица 2. (Продолжение)

1150 ср (2)						–C–O–C–
1157 ср (2)						Сложные эферы, лактоны
			1281 сл			Поглощение азотных примесных центров
1362 сил (2)						NO ₂
1365 оч.сил (7)						NO ₃
1373 оч.сил (2)						
1381 оч.сил (1)						
1385 оч.сил (2)			1385 ср			NO ₃
1555 сл (1)	1555 ср					
1558 ср (12)					1558 сл	
1562 ср						
			1566 ср			
			1609 ср			Деформацион- ные колебания
					1616 сл	H–O–H
		1620 сил				ОН
1628 ср (8)–	1632 ср					
1635 ср (5)				1635 ср		
1732 ср (9)						C=O
1736 ср (3)						
2341 ср (7)			2341 сил	2341 сил	2341 сил	Поглощение атмосферного CO ₂
2349 ср	2349 сил					
2357 сл			2357 сил			
2361 ср					2361 сил	
	2392 сл					
2411 сл (2)–		2415 ср				Поглощение примесных азотных центров –C–N–
2611 ср						Поглощение атмосферного CO ₂
			2851 сл			
2854 ср (2)	2854 ср	2854 ср				C(sp ³)–H
2857 ср (7)	2920 ср		2920 ср			

Таблица 2. (Продолжение)

2921ср– 2923ср (12) 3236 сил (1)	2923 ср				
			3244 сил		
3256 сил (3) 3275 сил (2)					
		3368 оч.сил	3368 оч.сил		
				3371 ср	ОН
				3398 сил	
3402 оч.сил	3402 оч.сил				
3406 оч.сил – 3433 оч.сил	3418 оч.сил				
3676 ср (2) 3734 сл	3678 сл			3734 сл	
		3765 сл			
	3850 сл				
3900 сл	3900 сл				Поглощение 3935 сл изолированных ОН на поверх- ности алмазов

Примечание. Обозначение полос: сильная (сил), очень сильная (оч.сил), средней интенсивности (ср), слабая (сл). В скобках жирным шрифтом указано количество исследованных образцов.

Полосы поглощения при 644 см^{-1} для наноалмаза статического синтеза (образец 5) и 652 см^{-1} для природного алмаза, скорее всего, связаны с валентными колебаниями $-\text{C}-\text{S}-$.

Полосы поглощения в области $1076-872\text{ см}^{-1}$, обнаруженные только в образцах 1–4 можно отнести к валентным колебаниям $-\text{C}-\text{N}-$ (скорее всего, внутрикристаллическим) или деформационным колебаниям связей $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ поверхностных функциональных групп. В этой же области ($930-883\text{ см}^{-1}$) обнаружены аналогичные поглощения и в образцах сравнения.

В спектрах образцов 1–6 авторы также не обнаружили полосы поглощения $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ групп ($1157-1150\text{ см}^{-1}$), тогда как в спектрах наноалмазов после очистки азотной кислотой [1] такие группы проявляются. Таким образом, можно сделать вывод, что при очистке азотной кислотой на алмазной поверхности образуется более широкий набор кислородсодержащих групп.

Отсутствие в ИК-спектрах исследованных образцов (образцы 1–6) полос поглощения функциональных групп NO_2 и NO_3 , в отличие от спектров, приведенных в [1], обусловлено тем, что при очистке этих образцов азотную кислоту на заключительных этапах не использовали.

В [9] отмечается, что проявление полос, связанных с азотными центрами в области однофононного поглощения, для образцов ДНА в таблетках КВт представляется маловероятным. Подтверждением этого может служить от-

сутствие характерной для всех типов алмазных ИК-спектров полос собственного решеточного поглощения в области двухфононных ($1900\text{--}2300\text{ см}^{-1}$) и многофононных ($2800\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) колебаний решетки. Этот факт подтверждается интенсивностью собственного решеточного поглощения (коэффициент поглощения $\sim 13\text{ см}^{-1}$). Для фиксации полосы поглощения такой интенсивности необходимы образцы толщиной от 0,2 мм. Это требование невозможно выполнить при исследовании алмазных нанопорошков в таблетке KBr, где масса пробы ДНА составляет 1–2 % от массы матрицы KBr, толщина которой 1 мм.

Поглощение примесных азотных центров, обнаруженное в спектрах образцов различных ДНА в [1], присутствует только в спектрах природного алмаза (образец 6) и микропорошка алмаза динамического синтеза (образец 4) при 1558 и 1566 см^{-1} соответственно.

В спектре образца 3 (спеченные детонационные наноалмазы – PDD) наблюдается поглощение примесных азотных центров.

Полосы поглощения групп $C_{sp^3}\text{-H}$ в области $2923\text{--}2851\text{ см}^{-1}$ обнаружены в спектрах только трех образцов – 1, 2 и 4, тогда как все образцы наноалмазов, исследованные в [1], интенсивно поглощали в этой области.

Полосы поглощения в диапазоне $3935\text{--}3850\text{ см}^{-1}$, скорее всего, обусловлены поглощением изолированных групп OH на поверхности алмазов.

Следует обратить внимание, что полосы поглощения одних и тех же связей S–S, C–S или групп OH, C–H у детонационных наноалмазов (образцы 1 и 2) отличаются от аналогичных полос иных алмазов (образцы 3–6) иногда значительно как по положению, так и по интенсивности. Это свидетельствует не только о разной природе алмаза, но и о различиях в характере воздействия на его поверхность в результате химической очистки.

В то же время совпадающих полос поглощения некоторых образцов сравнения много, но, как правило, с каким-то одним из шести исследованных образцов ($582, 652, 1385, 1558, 1635, 2854, 2923, 3402, 3418, 3900\text{ см}^{-1}$), что соответствует группам $\text{NO}_2, \text{CH}, \text{NO}_3, \text{C-N}, \text{OH}$.

ВЫВОДЫ

Показано полное отсутствие карбонильных групп на поверхности алмазов при использовании для очистки CrO_3 в $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}, \text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (при нормальном давлении), $\text{HCl} + \text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Полосы поглощения гидроксильных групп у исследуемых алмазов обнаружены в диапазонах $1635\text{--}1609\text{ см}^{-1}, 3244\text{--}3418\text{ см}^{-1}$ и $3935\text{--}3850\text{ см}^{-1}$.

У образцов 1–4, как и у образцов сравнения, обнаружены четко выраженные полосы поглощения валентных колебаний C–N, находящихся у поверхности или на поверхности алмазов ($1070\text{--}872\text{ см}^{-1}$).

Поглощения примесных азотных центров в области $1558\text{--}1566\text{ см}^{-1}$, отчетливо выраженное у образцов сравнения, обнаружено только у природного алмаза (1558 см^{-1}) и микропорошка алмаза динамического синтеза (1566 см^{-1}).

Поглощение в области $1134\text{--}1126\text{ см}^{-1}$, отнесенное к связи C–H, фиксируемое у ряда образцов сравнения, у исследуемых образцов не обнаружено.

Наличие $C(sp^3)\text{-H}$ -групп, обнаруженных у всех образцов сравнения в области $2923\text{--}2854\text{ см}^{-1}$, присутствуют только у трех образцов (1, 2 и 4) данного исследования, что связано с высокой удельной поверхностью этих алмазов и возможностью фиксации C–H-групп.

Работа выполнена ФГУП “СКТБ “Технолог” при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП “Исследования и разработки по

приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” (Соглашение о предоставлении субсидий № 14.579.21.0001, RFMEF157914X0001).

Зіставлено ІЧ-спектри алмазів різного генезису, як природних, так і синтетичних – детонаційного, динамічного і статичного синтезу, очищених в різних умовах. Показано, що в ІЧ-спектральному діапазоні є частоти, при яких поглинає більшість досліджених зразків (421, 945, 1022, 2 854, 2 920 і 3368 см⁻¹). Встановлено, що незалежно від генезису алмазів при їх очищенні з використанням сірчаної кислоти в ІЧ-спектрах присутні смуги поглинання зв'язків S–S, C–S, а після очищення в азотній кислоті – зв'язків C–N. Підтверджено наявність функціональних груп C–H і –OH.

Ключові слова: детонаційні наноалмази, полікристалічні алмази, алмаз статичного синтезу, природний алмаз, інфрачервона спектроскопія, хімічне очищення, функціональні поверхневі групи.

The authors compare IR spectra of diamonds of different origins, both natural and synthetic ones – produced by detonation, dynamic, and static syntheses, and subjected to purifying treatment under various conditions. It is shown that in the IR-spectral range there are absorption bands at 421, 945, 1022, 2854, 2920, and 3368 cm⁻¹, which are typical of the majority of the samples studied. Whatever the origin of diamonds, their IR spectra have been found to contain absorption bands of S–S, C–S bonds (upon treatment with sulfuric acid), and C–N bonds (after treatment with nitric acid). The presence of functional C–H and –OH groups has been confirmed.

Keywords: detonation nanodiamonds, polycrystalline diamonds, statically synthesized diamond, natural diamond, IR spectroscopy, chemical purification, functional surface groups.

1. Долматов В. Ю., Кулакова И. И., Муллымаки В. и др. Инфракрасные спектры детонационных наноалмазов, модифицированных во время синтеза // Сверхтв. материалы. – 2014. – № 5. – С. 61–79.
2. Wang G., Bent S., Russell J. Functionalization of diamond (100) by Diels-Alder chemistry // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – **122**. – P. 744–745
3. Ando T., Yamamoto K., Ishii M., Sato Y. Vapour phase oxidation of diamond surfaces in O₂ studied by diffuse reflectance Fourier-transform infrared and temperature-programmed desorption spectroscopy // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1993. – **89**, N 19. – P. 3635–3640.
4. Кулакова И. И., Тарасевич Б. Н., Руденко А. П. и др. Природа и ИК-спектральные характеристики химически модифицированных ультрадисперсных алмазов. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 1993. – **34**, № 5. – С. 506–510.
5. Физические свойства алмаза: Справ. / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 188 с.
6. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – СПб.: НПО “Профессионал”, 2011. – 536 с.
7. Osawa E. Monodisperse single nanodiamond particulates // Pure & Appl. Chem. – 2008. – **80**. – P. 1365–1379.
8. Пат. 2109683 РФ, МПК C01B 31/06. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В. Ю. Долматов, В. Г. Сушев, В. А. Марчуков. – Оpubл. 27.04.98, БИ № 12.
9. Бочечка А. А., Гаврилова В. С., Куцай А. М. и др. Влияние термической, химической и вакуумной обработок на состояние поверхности и примесный состав алмазных нанопорошков детонационного и статического синтеза // Сверхтв. материалы. – 2004. – № 5. – С. 26–33.

Поступила 31.03.15