

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ

К.Н. Соловьёва¹, В.Н. Беляев¹, Е.А. Петров^{1,2}

¹ Федеральный научно-производственный центр «АЛТАЙ», г. Бийск

² Бийский технологический институт АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск

Перспективные направления коммерциализации детонационных наноалмазов (ДНА) связаны с выпуском высокотехнологичной продукции биомедицинского назначения, полировальных материалов для суперфинишной обработки поверхности и изделий микроэлектроники. В этих областях применения огромное значение имеет размерный фактор и степень чистоты алмазной продукции. Размер и физико-химические свойства ДНА в равной мере зависят от технологий синтеза и технологий химической очистки. Существующие базовые технологии очистки не полностью обеспечивают современные требования качества ДНА. Поэтому применяются дополнительные стадии очистки, рассчитанные на увеличение содержания основного вещества в ДНА и снижение содержания твердых примесей менее 1 %. В данной работе исследовались свойства образцов ДНА полученные на разных стадиях глубокой очистки. Технология глубокой очистки, включает в себя последовательную обработку ДНА: плавиковой кислотой; соляной кислотой; гидроксидом натрия и ионообменными смолами. После каждой стадии образцы ДНА промывались дистиллированной водой до достижения pH нейтральной среды. В качестве исходных образцов использовались промышленные партии ДНА производства АО «ФНПЦ «Алтай», которые в дальнейшем и подвергались глубокой очистке. Оценивались качественный и количественный состав твердых примесей, элементный состав, качественный состав поверхности методом ИК-спектроскопии и средние размеры агрегатов ДНА. Показано, что применение технологии глубокой очистки по сравнению с базовой, позволяет увеличить содержание основного вещества до 87-88 %, снизить содержание твердых примесей до 0,1-0,2 %, уменьшить размеры агрегатов в ДНА.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, глубокая очистка, элементный состав, размеры агрегатов, ИК-спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективные направления коммерциализации ДНА связаны с выпуском высокотехнологичной продукции биомедицинского назначения, полировальных материалов для суперфинишной обработки поверхности и изделий микроэлектроники [1-4]. В этих областях применения огромное значение имеет размерный фактор и степень чистоты алмазной продукции. Размер и физико-химические свойства ДНА в равной мере зависят от технологий синтеза и технологий химической очистки. При уменьшении размера алмазных частиц до 5...10 нм вклад поверхностных состояний в основные свойства материала скачкообразно возрастает. Поэтому при очистке ДНА значительное влияние приобретает функциональный состав поверхности, а определяющими факторами становятся размер частиц, природа применяемых сред и температурно-временные режимы отдельных стадий.

Говоря о технологиях очистки ДНА, необходимо разделять понятия базовой и глубокой очистки. Предметом базовой очистки является процесс выделения алмазной фазы из конденсированных продуктов синтеза, включающие также неалмазные формы углерода и технологические примеси. Известные базовые технологии в основном опираются

на использовании серноазотных и нитроолеумных смесей, при температуре 200 – 250 °С [5]. С помощью данных окислителей в промышленных условиях организован процесс очистки ДНА в реакторах проточного типа с незначительным объемом реакционной зоны. Данная технология в целом позволила автоматизировать основные операции процесса очистки ДНА и обеспечить требования по содержанию твердых примесей (зольность) не более 5 %, а углерода не менее 82 % [6]. Для получения более чистого продукта разработана технология глубокой очистки основанной на применении дополнительных стадий с использованием кислот, щелочей и ионообменных смол. Эта технология позволяет повысить содержание углерода в ДНА и снизить зольность [4,7].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В данной работе исследовались свойства образцов ДНА, полученные на разных стадиях глубокой очистки. Оценивались качественный и количественный состав твердых примесей, элементный состав, качественный состав поверхности методом ИК-спектроскопии и средние размеры агрегатов ДНА.

Глубокая очистка ДНА, включает последовательную обработку: 40 % плавиковой

кислотой (HF); 15 % раствор соляной кислоты (HCl); 2 % раствором гидроксида натрия (NaOH) и ионообменными смолами (катионит марки КУ-2 и анионит АВ-17-8). После каждой стадии образцы ДНА промывались дистиллированной водой. Данную операцию повторяли до достижения рН нейтральной среды. В качестве исходных образцов использовались промышленные партии ДНА производства АО «ФНПЦ «Алтай», которые в дальнейшем подвергались глубокой очистке.

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ ПРИМЕСЕЙ ДНА

В (табл. 1) приведены количественный и качественный состав примесей ДНА полученной по базовой технологии и после применения дополнительных стадий очистки. Состав и количество примесей определялись атомно-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Германия).

ДНА после базовой обработки содержал основные примеси кремния, кальция, железа, и алюминия, а также в меньшем количестве – серу, никель и медь. Применение плавиковой кислоты в основном предназначено для удаления химически стойких оксидов и карбидов, главным образом кремния, алюминия и кальция. В (табл. 1) видно, что использование плавиковой кислоты позволило

снизить содержание кремния и железа, и существенно снизить содержание зольности. При последующей обработке соляной кислотой в основном удалялись металлы и водонерастворимые соли кальция, железа и меди, при этом содержание зольности также заметно снижалось. После кислотной обработки большая часть твердых примесей переходила в растворимые формы. ДНА способен активно адсорбировать соли и кислоты из раствора, поэтому для более полного отделения от адсорбированных кислот и солей применялись гидроксид натрия и ионообменные смолы. Водная суспензия ДНА с концентрацией 1 – 1,2 % пропускалась сначала через катионообменную, а затем через анионообменную колонны. При этом катионы металлов сорбировались катионитом, а на анионитах происходит сорбция кислотных остатков. Это позволило снизить общее количество твердых примесей, однако качественно состав примесей при этом не изменился.

В связи с этим проводились дополнительные исследования, в которых производилась замена трех последних стадий на стадию воздействия 36 % азотной кислотой. Общая технология при этом состояла из последовательных обработок плавиковой, соляной и азотной кислотами. Результаты исследований по данной технологии представлены в (табл. 2), как ДНА – КО.

Табл. 1. Состав и количество примесей в зависимости от условий и стадий обработки ДНА

Стадии обработки	зольность, %	Массовые доли элементов в составе зольного остатка, мг (атм.)						
		Si	S	Ca	Al	Ni	Fe	Cu
базовая	4,10	0,69	0,06	154,75	10,49	1,27	174,40	2,75
HF	1,37	0,01	0,04	130,10	9,70	0,17	57,1	4,73
HCl	0,63	0,01	0,04	20,29	6,23	0,02	1,17	0,30
NaOH	0,16	0,35	0,01	16,25	8,93	0,11	35,90	1,20
катионит	0,14	0,31	0,03	15,40	3,98	0,05	1,79	0,84
анионит	0,09	<0,01	0,01	5,64	0,57	0,03	0,80	0,43

Табл. 2. Сравнительные результаты состава и количества примесей ДНА – ГО и ДНА – КО

Образец	зольность, %	Массовые доли элементов в составе зольного остатка, мг (атм.)						
		Si	S	Ca	Al	Ni	Fe	Cu
базовый ДНА	4,1	0,69	0,06	154,75	10,49	1,27	174,4	2,75
ДНА-ГО	0,09	<0,01	0,01	5,64	0,57	0,03	0,80	0,43
ДНА-КО	0,18	0,01	0,01	4,26	<0,01	0,01	1,07	0,10

По результатам исследований видно, что образцы ДНА имеют близкие показатели по содержанию состава примесей, но незначительно отличаются по содержанию зольности. Однако по затратам технология ДНА-КО является более экономичной и производительной.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Элементный анализ определялся газохроматографическим методом на элементном анализаторе FlashEATM 1112 фирмы Thermo Quest

(Италия) при температуре сжигания 900°C. Результаты исследований приведены в (табл. 3).

Табл. 3. Элементный состав ДНА глубокой очистки

Образец	Элементный состав, %			
	C	H	N	O
базовый ДНА	82,06	0,79	1,66	13,49
ДНА-ГО	87,22	0,78	1,62	10,38
ДНА-КО	88,00	0,64	1,50	9,86

Согласно данным (табл. 3), общее содержание углерода для ДНА-ГО и ДНА-КО по сравнению с базовым ДНА увеличивается, а азота и водорода

примерно одинаково, но заметно снижается содержание кислорода. Наличие гетероатомов водорода, кислорода, азота в ДНА свидетельствует о том, что они могут входить как в состав объёмной структуры, так и в качестве примесей на поверхности.

На (рис. 1) приведены результаты ИК-спектроскопии образцов ДНА. Исследования проводились на спектрометре S125-2048/14 фирмы «Solar ТП» в области частот от 600 до 4000 см⁻¹.

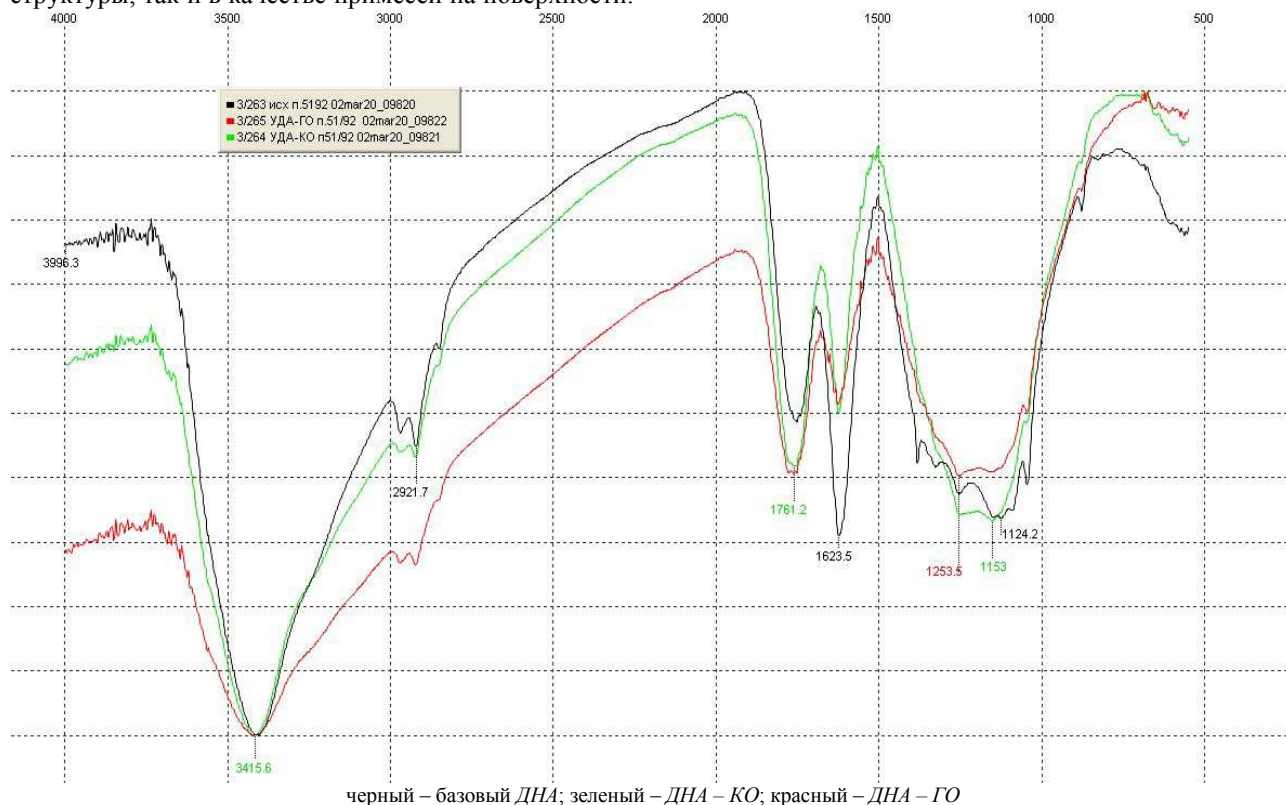


Рис. 1. ИК-спектры образцов ДНА

Поглощения в области спектров более 1350 см⁻¹ связывают с наличием поверхностных групп, а поглощения в области менее 1350 см⁻¹ соответствуют колебаниям кристаллической решетки при наличии в ней примесей и других структурных дефектов.

Характеристические колебания менее 1350 см⁻¹ для всех образцов практически одинаковы и представлены дефектами, связанными с включениями в структуру решетки алмаза азота (полосы поглощения в области 1260 и 1120 см⁻¹) и кислорода с пиком на чистоте 1053 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям С-О в составе С-О-С групп [8-10]. В процессе глубокой очистки внутренние дефекты не должны претерпевать изменений, поэтому наличие полос, их ширина и интенсивность одинакова как для базового, так и для ДНА – ГО и ДНА – КО.

Реальная структура ИК-спектров всех образцов ДНА в области выше 1350 см⁻¹ представлена двумя широкими полосами поглощения с пиком 3430-3415 см⁻¹ (валентное колебание ОН-группы) и с пиком 1640-1620 см⁻¹ (дифференциальное колебание ОН-группы). Третья по интенсивности полоса поглощения с пиком 1770-1730 см⁻¹ соответствует

валентным колебаниям С=О в составе карбонильных и карбоксильных групп. Так же присутствуют небольшие пики в спектральной области 2960-2920 см⁻¹ и 2860-2830 см⁻¹ соответствующие валентным колебаниям С-Н (асимметричным и симметричным соответственно) в структуре алкановых и алкеновых углеводородных групп.

Приведенные выше примеси присутствуют для всех образцов ДНА, однако судя по интенсивности пиков содержание их уменьшается в ряду базовый ДНА, ДНА – ГО и ДНА – КО. Уменьшение содержания примесей в процессе глубокой очистки в основном происходит за счет снижения содержания кислородсодержащих групп, и это согласуется с данными элементного анализа. Дальнейшее увеличение содержания углерода и снижения примесей на поверхности возможно путем термообработки в вакууме при температуре 600-700 °С [4].

СРЕДНИЕ РАЗМЕРЫ АГРЕГАТОВ

Средние размеры агрегатов определялись с помощью OLYMPUS OMEC DC130. Данные

проанализированы с помощью программного обеспечения OLYMPUS Particle Image Processor (PIP 9.0). Образцы ДНА исследовались в виде суспензии с концентрацией 5 %, полученной после стадии окончательной промывки до нейтральной среды. Перед измерением образцы обрабатывались ультразвуком с частотой 20 кГц в течение 4 минут. Результаты приведены на (рис. 2) и сведены в (табл. 4).

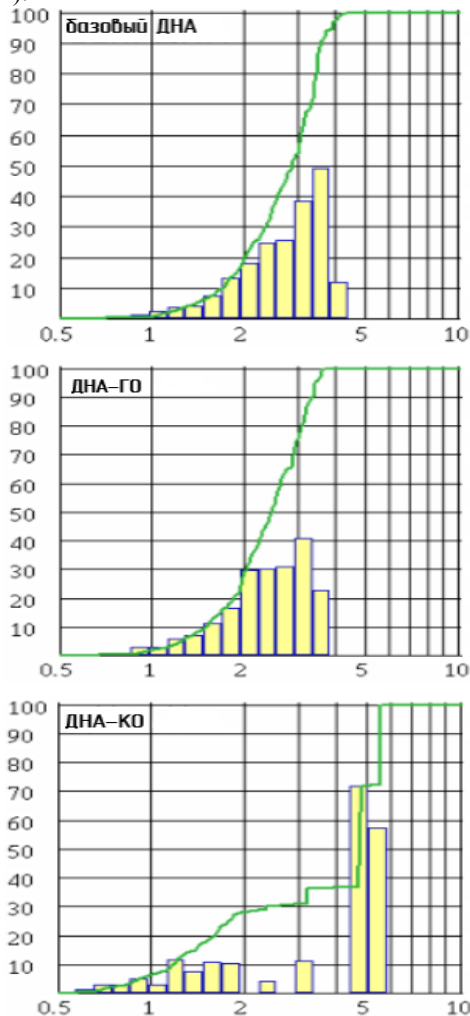


Рис. 2. Распределение размеров агрегатов

По данным работы [11] распределение агрегатов ДНА по размерам в водной среде находятся в пределах от 30 до 250 мкм. При обработке ультразвуком в течение 2 минут агрегаты разбиваются, сохраняются только устойчивые агрегаты с размерами примерно на порядок ниже, чем до обработки ультразвуком. Судя по данным (рис. 2), образцы ДНА разбиваются до устойчивых агрегатов, но для разных образцов распределение агрегатов по размерам отличаются. Образцы ДНА – ГО по сравнению с базовым представлены равномерным распределением в сторону меньших размеров, а образцы ДНА – КО имеют группы как мелких

агрегатов в области 0,5-2 мкм., так и крупных в области 3 и 4-6 мкм.

В (табл. 4) видно, что для ДНА – ГО все размеры агрегатов значительно ниже, а удельная поверхность выше, чем для базового ДНА. Для ДНА – КО среднеарифметическое значение наиболее низкое из всех образцов, но присутствуют более крупные агрегаты. Наличие большого количества мелких частиц обеспечивают более высокую удельную поверхность.

Табл. 4. Средние диаметры (D) агрегатов в образцах ДНА

Образец ДНА	D _{4,3} , мкм	D _{1,0} , мкм	D ₅₀ , мкм	D ₁₀ , мкм	D ₉₀ , мкм	S.S.A., м ² /см ³
Базовый	2,77	1,84	2,91	1,69	3,61	2,84
ГО	2,45	1,68	2,48	1,50	3,28	3,21
КО	3,86	1,03	4,73	1,17	5,55	4,59

Примечание: D_{4,3} – массовый; D_{1,0} – арифметический; D₅₀ – медианный; D₁₀ – нижний предельный; D₉₀ – верхний предельный; S.S.A. – удельная поверхность.

Полученные результаты полезны тем, что для использования в полировальных системах, где важен монофракционный состав, более приемлем ДНА – ГО, а там, где более важна удельная поверхность предпочтительнее ДНА – КО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение технологии глубокой очистки по сравнению с базовой, позволяет увеличить содержание основного вещества, снизить содержание твердых и поверхностных примесей, уменьшить размеры агрегатов в ДНА. Исследована динамика снижения примесей в зависимости от условий и количества стадий глубокой очистки. Показано, что последовательная обработка кислотами, щелочью и смолами (ДНА – ГО) позволяет повысить содержание основного вещества до 87 %, а зольность снизить до 0,09 %. Глубокая очистка только кислотами (ДНА – КО) снижает зольность до 0,18 % при этом технология является более производительной и экономичной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-19070 мк.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Витязь, П.А. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. / П. А. Витязь [и др.]; под общ.ред. П. А. Витязя. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 381 с.
2. Химия поверхности детонационных наноалмазов как основа создания продукции биомедицинского назначения / И.В. Шугалей [и др.]. – СПб.: ЛГУ имени А.С. Пушкина, 2012. – 152 с.
3. Леонидов Н.Б. Перспективность применения наноалмазов в качестве носителей для систем доставки лекарственных веществ / Н.Б. Леонидов, Н.Г. Селезнев, Р.Ю. Яковлев // Медицина в Кузбассе. – Спецвыпуск №7. – 2009. – С. 56-57.
4. Петров Е.А. Детонационный синтез наноматериалов. Наноалмазы и нанотехнологии: монография [Текст] / Е.А. Петров;

М-во образования РФ. Алт. гос. техн. ун-т, Бийск. технол. ин-т. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – 253 с.

5. Петров Е.А. Нитроолеумные смеси в практике очистки детонационных алмазов / Е.А. Петров // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства и применение. IV Ставеровские чтения: Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. – 2006. – С. 69-70.

6. Сакович, Г.В. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 2. Применение и производство / Г.В.Сакович, В.Ф.Комаров, Е.А.Петров // Сверхтвердые материалы. - 2002. - № 4. - С. 8-23.

7. Соловьёва, К.Н. Основы технологии финишной очистки детонационных наноалмазов / К.Н. Соловьёва, Е.А. Петров, В.Н. Беляев // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 12. – С. 85-87.

8. Mironov, E. V. From analysis of the structure of ultrafine diamond to the problem of its formation kinetics / E.V. Mironov, E.A. Petrov, A.Y. Korets // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2004. – V. 40(4). – P. 473-476.

9. Mironov, E. Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared absorption / E. Mironov, E. Petrov, A. Koretz // Diamond and Related Materials. 2002. – V.11. – P. 872 - 876.

10. Васильев А.Н. Введение в спектроскопию диэлектриков. Часть I: Учебное пособие / А.Н. Васильев, В.В. Михайлин // . – М.: НИЯФ МГУ, 2008. – 219 с.

11. Петров Е.А. Физико-химические свойства наноалмазов детонационного синтеза / Е.А. Петров, А.А. Колесова, Балахнина, Н.В. Кузнецова, Н.В. Аверьянова, А.Б. Прибавкин // Южно-сибирский научный вестник. – 2019. - №3. – С 121-125.

Соловьёва Кристина Николаевна – инженер, АО “ФНПЦ “Алтай”, г. Бийск, тел. +7(3854)305861, e-mail: lab.nanodiamond@rambler.ru.

Беляев Вячеслав Николаевич – канд. тех. наук., начальник отдела АО “ФНПЦ “Алтай”, г. Бийск, (3854)305861, e-mail: lab.nanodiamond@rambler.ru.

Петров Евгений Анатольевич – д.т.н., профессор, декан инженерного факультета БТИ АлтГТУ, гл. научный сотрудник АО «ФНПЦ «Алтай», тел. +7(3854)432284, e-mail: htemi@bti.secna.ru.

RESEARCH OF PROPERTIES OF DETONATION NANODIAMOND DEPENDING ON DEEP CLEANING TECHNOLOGY

K.N. Solovyeva¹, E. A. Petrov^{1,2}, V.N. Belayev¹

¹Federal Scientific and Production Center "ALTAI", Biysk

²Biysk Technological Institute (branch) Altai State Technical University I.I. Polzunova, Biysk

Promising areas of commercialization of detonation nanodiamonds (DND) are associated with the release of high-tech biomedical products, polishing materials for superfinishing surfaces and microelectronics products. In these areas of application, the dimensional factor and the degree of purity of diamond products are of great importance. The size and physicochemical properties of DNDs are equally dependent on synthesis technologies and chemical treatment technologies. Existing basic cleaning technologies do not fully meet the modern quality requirements of DND. Therefore, additional purification steps are used, designed to increase the content of the basic substance in DND and reduce the content of solid impurities by less than 1%. In this work, we studied the properties of DND samples obtained at different stages of deep cleaning. Deep cleaning technology, including sequential treatment of DND: hydrofluoric acid; hydrochloric acid; sodium hydroxide and ion exchange resins. After each stage, DND samples were washed with distilled water until a neutral pH was reached. JSC «FR&PC «ALTAI», which went through a deeper cleaning. To evaluate the qualitative and quantitative components of the structure, elemental composition, qualitative surface composition by IR spectrometry and the average sizes of DND aggregates. It is shown that the use of deep cleaning technologies allows you to compare the content of basic substances to 87-88%, reduce the content of basic components to 0.1-0.2%, reduce the size of the aggregates in the DND.

Index terms: detonation nanodiamonds, deep cleaning, elemental composition, dimensions of aggregates, IR spectra.

REFERENCES

1. Vityaz, P.A., et al. Nanodiamonds of detonation synthesis: preparation and application. Minsk: Belarus. Navuka, 2013.
2. Shugaley, I.V., et al. Chemistry of the surface of detonation nanodiamonds as the basis for creating biomedical products. Saint Petersburg: Pushkin state University, 2012.
3. Leonidov, N.B. and N. G. Selezenev «Prospects for the use of nanodiamonds as carriers for drug delivery systems» *Medicine in Kuzbass*, vol. 7, pp. 56-57 May 2009.
4. Petrov, E.A. Detonation synthesis of nanomaterials. Nanodiamonds and nanotechnologies. Biysk: AltGTU, 2015
5. Petrov, E.A., «Nitrooleum mixtures in the practice of cleaning detonation diamonds,» *Ultrafine powders, nanostructures materials: preparation, properties and applications. IV Stavrovskie reading*, Krasnoyarsk, Russia, pp. 69–70 Sep. 2006.
6. Sakovich, G.V., V.F. Komarov and E.A. Petrov, «Synthesis, properties, application and production of nanoscale synthetic diamonds. Part 2. Application and production», *Superhard material*, vol 4, pp. 8-23, Dec. 2002.
7. Solovyova, K.N., E.A. Petrov and V.N. Belyaev « Fundamentals of technology for finishing cleaning of detonation nanodiamonds », *Bulletin of the Technological University*, Vol. 22, pp. 85-87, Dec. 2019.
8. Mironov, E.V., Petrov, E. A., and Korets, A. Y. «From analysis of the structure of ultrafine diamond to the problem of its formation kinetics», *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 40, no. 4, pp. 473-476, Apr. 2004.
9. Mironov, E.V., E. Petrov and A. Koretz «Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared absorption» *Diamond and Related Materials*, Vol 11, pp. 872 – 876, Oct. 2002.
10. Vasiliev, A.N. and V.V. Mikhailin, Introduction to the spectroscopy of dielectrics. Part I: Textbook. Moscow: NIYAF MSU, 2008.
11. Petrov E.A., et al. «Physical and chemical properties of nanodiamonds of detonation synthesis» *South-Siberian scientific Bulletin.*, vol 3, pp.121-125, Apr. 2019

Solovyeva Kristina Nikolaevna – engineer JSC “FR&PC “ALTAI”, tel. + 7(3854)305861, e-mail: lab.nanodiamond@rambler.ru.

Petrov Evgeny Anatolievich – doctor of sciences, professor, head of department of Engineering SpecFaculty of BTI AltGTU, tel. +79132415107, e-mail: htemi@bti.secna.ru.

Belayev Vyacheslav Nikolaevich – cand. of Tech. Scien, department head, JSC “FR&PC “ALTAI”, Biysk, (3854)305861, e-mail: lab.nanodiamond@rambler.ru.