

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.723

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗА С ГИДРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2024 г. Д. И. Ярыкин^{a,*}, В. Ю. Конюхов^b, Б. В. Спицын^a

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, д. 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

^bРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, д. 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: d.yarykin@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.

После доработки 05.01.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

Воздействие на поверхностные свойства путем направленного модифицирования является одним из способов получения новых наноматериалов. Поверхность детонационного наноалмаза может быть модифицирована, например, путем обработки газообразным водородом. В настоящей работе методом обращенной газовой хроматографии исследованы адсорбционные свойства наноалмаза с гидрированной поверхностью и сопоставлены с аналогичными свойствами исходного детонационного наноалмаза. Измерены удельные объемы удерживания V и дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции воды и гептана q_{st} . Установлено, что величины V и для воды, и для гептана в несколько раз превышают свойства исходного детонационного наноалмаза. Это свидетельствует о том, что дополнительная обработка поверхности увеличивает плотность (на единицу поверхности) функциональных групп, обеспечивающих адсорбционное взаимодействие поверхности как с водой, так и с гептаном. При этом теплота адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе в случае воды повысилась с $-31,6$ кДж/моль до $-36,3$ кДж/моль, а в случае гептана – практически не изменилась и составила $-49,5$ кДж/моль. Установлено, что гидрирование поверхности наноалмаза изменяет природу адсорбционных центров, ответственных за удерживание воды.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, адсорбционные свойства наноалмазов, метод обращенной газовой хроматографии

DOI: 10.31857/S0044185624050106, EDN: MTMNAM

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и изучение углеродных наноматериалов являются одним из ключевых направлений развития современной науки [1]. Особое место среди них занимают исследования свойств наноалмаза (НА), который представляет собой семейство наноматериалов, имеющих ядро с общей углеродной структурой sp^3 , но различающихся по размерам, форме и химии поверхности [2]. Благодаря своим уникальным фундаментальным и функциональным качествам

находит многостороннее применение [3–7]. В последние годы интерес исследователей все больше привлекает биомедицинское использование НА [8], в том числе для адресной доставки лекарств [9]. Индивидуальные частицы детонационного НА со средним размером около 4.2 нм в порошке образуют агрегаты диаметром от десятков до тысяч нм [10–11]. Благодаря высокой дисперсности НА около 15% атомов углерода находится на поверхности [12, 13], в связи с этим исследование поверхностных свойств НА приобретает принципиальную важность.

В случае НА детонационного синтеза необходимо извлечь алмазную фазу из детонационной шихты — первоначального продукта взрыва. Основные примеси, присутствующие в шихте, включают металлы (1–8%) и неалмазный углерод, концентрация которого может достигать 80 % [13]. Между разными производителями или даже партиями НА могут быть значительные различия, поэтому существует необходимость унифицирования функционального состава поверхности. Тем не менее здесь до сих пор нет единого подхода, более корректно говорить об обогащении поверхности желаемыми функциональными группами [2]. Возможно применение различных окислительных смесей (например, HCl/HNO_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$) [14], однако, использование таких агрессивных жидкофазных агентов небезопасно для окружающей среды, поэтому актуальной задачей является разработка методов газофазного воздействия. Обработка поверхности НА водородом при высокой температуре является распространенным способом первичного модифицирования [11, 15–17].

Физико-химические свойства поверхности твердых тел (например, ее гидрофильность или гидрофобность) можно определить, изучив адсорбцию веществ различной полярности. Газовая хроматография позволяет определять дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции веществ и тем самым является достаточно точным методом для решения данной задачи [18–19]. Применение метода газовой хроматографии для исследования физико-химических свойств поверхности НА начато О.Г. Ларионовым с сотр. [20–21] и продолжено авторами настоящей статьи [22].

Гидрофильность (гидрофобность) поверхности твердых тел можно определить, измерив т.н. коэффициент гидрофильности k — отношение теплот адсорбции полярных $q_{\text{п}}$ и неполярных $q_{\text{н}}$ веществ: $k = q_{\text{п}}/q_{\text{н}}$. Настоящая работа посвящена сравнению гидрофильности поверхности детонационного НА и его гидрированной модификации путем определения теплот адсорбции воды и гептана методом обращенной газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный НА был получен детонационным методом (Марка УДА-СП, НП ЗАО “СИНТА”). Процесс восстановления поверхности НА осуществляли в кварцевом реакторе под воздействием газообразного водорода с давлением 1 атм при 850°C в течение 5 часов.

Для детального исследования гидрофильности (гидрофобности) поверхности образцов НА использовали хроматограф “Кристалл 5000”, детектором служил катарометр, газ-носитель — гелий с объемной скоростью 20 см³/мин. Для сохранения на приемлемом уровне гидравлического сопротивления слоя адсорбента исследуемый НА предварительно наносили на поверхность инертного носителя флуоропак-80 (~5% от массы носителя). Для этого серый порошок НА смешивали с белым носителем до получения однородного по цвету порошка. Затем полученный таким путем адсорбент помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см и диаметром 3 мм и кондиционировали в токе гелия в течение 2 ч. при температуре 100°C

Выписывали хроматограммы воды (полярный адсорбат) и гептана (неполярный адсорбат) при различных температурах. Выбор указанных веществ обусловлен тем, что их температуры кипения близки (~100°C), близки и давления насыщенных паров при температурах хроматографических опытов: таким путем устраняется влияние летучести на время их удерживания в колонке τ [16]. Следовательно, в условиях опытов τ преимущественно определяется интенсивностью взаимодействия молекул адсорбатов с поверхностью адсорбента. Предварительно установили, что τ воды и гептана на чистом инертном носителе пренебрежимо мало по сравнению с временем удерживания на полученном смешанном адсорбенте: увеличение массы НА в колонке m приводило к пропорциональному росту времени удерживания (т.е. отношение τ/m оставалось практически постоянным). Это свидетельствует о том, что удерживание в колонке практически целиком обусловлено адсорбцией на НА, а не на носителе.

Изотермы адсорбции воды и гептана $a = f(P)$ при различных температурах получали обработкой хроматографических пиков по методике, описанной в литературе [19]. В свою очередь, применяя стандартную методику, из изотерм построили изостеры адсорбции в координатах $\ln P = f(1/T)$ при постоянных значениях степени заполнения поверхности θ (т.е. адсорбции a). Для всех выбранных θ опытные данные (точки) в указанных координатах ложились вдоль прямых, это позволило из тангенсов угла их наклона вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции q_{st} при различных θ . Дифференциально-молярные теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе q_{max} определяли из зависимости приведенного удельного

удерживаемого объема в координатах $\ln V$ – обратная температура T^{-1} [19].

Анализ методом термогравиметрии в токе проводился на термоанализаторе SDT Q600 со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ вплоть до 700°C .

Данные ИК исследуемых образцов получены на спектрометре с Фурье преобразованием PERKIN ELMER System 2000 FT-IR в режиме диффузного отражения и представлены в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение удельных удерживаемых объемов V воды и гептана с аналогичными величинами для детонационного ПА показывает, что дополнительное гидрирование поверхности привело к значительному увеличению V для обоих адсорбатов. Так, при 80°C на гидрированном НА для воды $V = 246\text{ см}^3/\text{г}$, а на детонационном – лишь $96,2\text{ см}^3/\text{г}$. Аналогичные соотношения V наблюдались при любых температурах, т.е. удерживаемые объемы возросли более чем в 2 раза. Аналогичные результаты наблюдались и в случае гептана. Например, V гептана при 100°C равен $470\text{ см}^3/\text{г}$, а на детонационном $278\text{ см}^3/\text{г}$. При этом температура, начиная с которой выписывались пики гептана, пригодные для расчетов, была 90°C . Рост V при переходе на гидрированные НА свидетельствует о том, что в процессе модифицирования поверхности увеличивается

плотность функциональных групп (на единицу поверхности), ответственных за адсорбцию (удержание) как воды, так и гептана.

Изотермы адсорбции воды и гептана при различных температурах, полученные из хроматографических пиков, приведены на рис. 1. И в том, и в другом случае – это изотермы 1-го типа и они могут быть описаны уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра. Для проверки этого предположения полученные данные расположили в линейных координатах уравнения. В качестве примера результаты вычислений для гептана приведены на рис. 2.

При всех исследованных температурах опытные данные (точки) ложатся вдоль прямых. При этом из уравнений прямых (они показаны возле соответствующих линий), видно, что точки пересечения с осью ординат близки друг к другу со средним значением $1/a_\infty = 5033\text{ г/моль}$. Это позволило из отрезка на оси ординат и тангенса угла наклона прямых вычислить константы изотермы Лэнгмюра a_∞ и b .

Полученные значения b – констант адсорбционного равновесия при различных температурах для гептана представлены в координатах $\ln b = f(1/T)$ на рис. 3. Экспериментальные данные (точки) удовлетворительно ложатся вдоль прямой. Это позволило из тангенса угла наклона определить средние (в исследуемом интервале θ и в предположении применимости к полученным опытным данным изотермы Лэнгмюра)

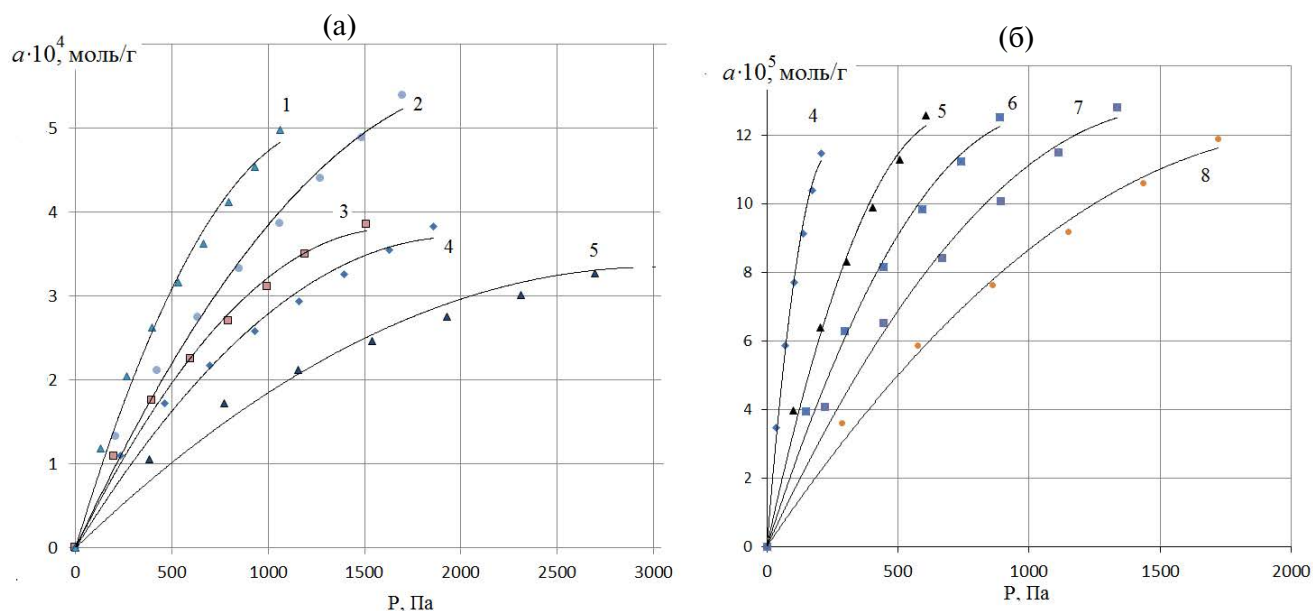


Рис. 1. Изотермы адсорбции воды (а) и гептана (б) на НА при различных температурах: 1 – 40° , 2 – 50° , 3 – 60° , 4 – 80° , 5 – 100° , 6 – 120° , 7 – 130° , 8 – 140°C .

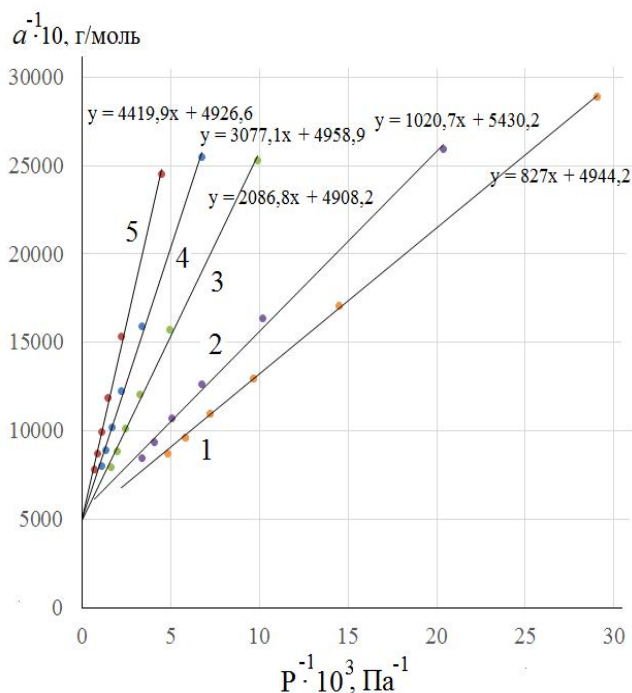


Рис. 2. Изотермы адсорбции гептана на НА в линейных координатах изотермы Лэнгмюра при различных температурах: 1 – 90°, 2 – 110°, 3 – 120°, 4 – 130°, 5 – 140°C.

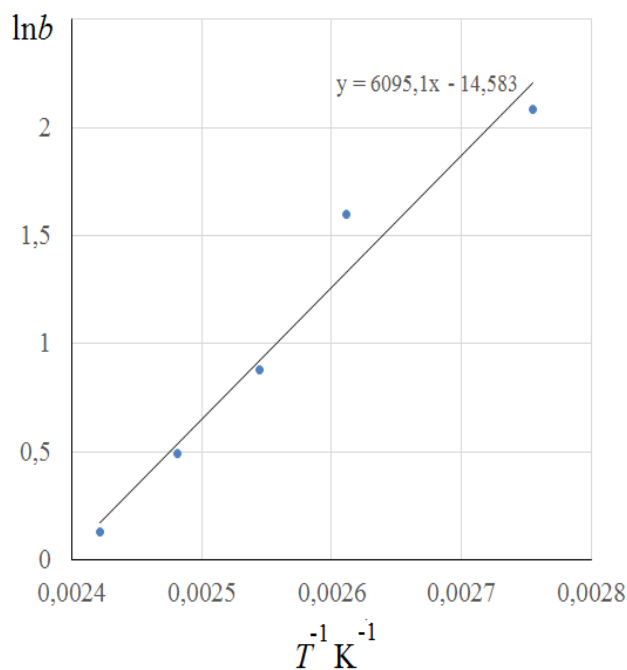


Рис. 3. Зависимость адсорбционного коэффициента b от температуры T в линейных координатах изобары Вант-Гоффа для гептана.

дифференциально-молярные теплоты адсорбции q_{st} . Они оказались равными $-50,7 \text{ кДж/моль}$.

Полученные из изотерм адсорбции (см. на рис. 1) изостеры, оказались практически параллельными друг другу для воды и гептана, что означает постоянство дифференциально-молярных изостерических теплот адсорбции с ростом степени заполнения поверхности θ . Можно предположить, что на поверхности НА присутствуют функциональные группы, с которыми молекулы взаимодействуют с близкой энергией, и по мере заполнения поверхности теплоты q_{st} остаются постоянными. Из тангенса угла наклона указанных прямых вычислили q_{st} , их значения практически одинаковы для различных θ . Это свидетельствует об энергетической однородности поверхности НА к обоим адсорбатам.

Представляло интерес определить q_{max} при максимальной концентрации воды и гептана в газовой фазе, т.е. при максимально возможных в опытах θ . На рис. 4 представлены данные по зависимости приведенного удельного объема V воды и гептана от температуры в координатах $\ln V$ от $1/T$. Опытные данные (точки) в указанных координатах, в согласии с теорией, группируются вдоль прямых. Это позволило из тангенса угла наклона прямых вычислить q_{max} . Они оказались

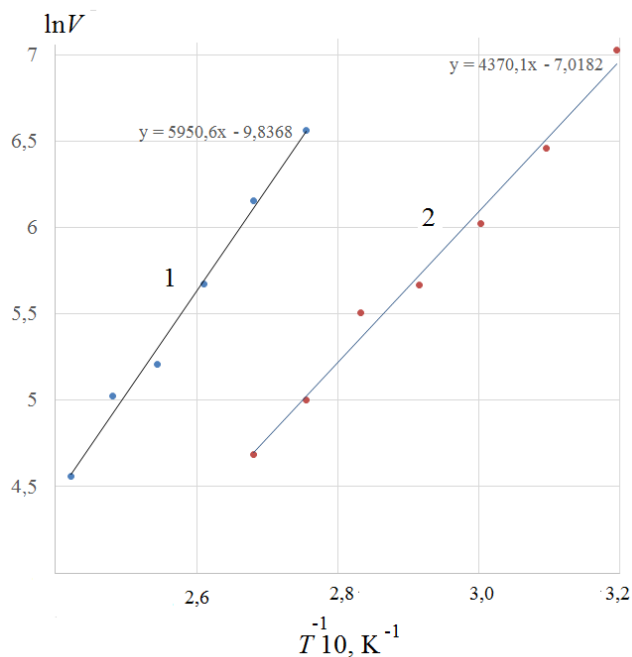


Рис. 4. График зависимости приведенного удельного объема удерживания от температуры: 1 – для гептана, 2 – для воды.

равными $-36,3$ для воды и $-49,5$ кДж/моль для гептана.

Сравнение полученных значений $q_{\max}$ с найденными ранее для детонационного алмаза показало, что для воды $q_{\max}$ немного повысилось с $-31,6$ кДж/моль до $-36,3$ кДж/моль, в случае гептана — практически не изменилась и составляет $-49,5$ кДж/моль. Таким образом, гидрирование поверхности НА мало изменило природу поверхностных групп, ответственных за адсорбцию как воды, так и гептана, но увеличивало их поверхностную концентрацию.

Термогравиметрический анализ в токе аргона позволил определить массовую долю примесей, претерпевающих термодесорбцию. Результаты анализа приведены в табл. 1. Полученные числовые данные не являются абсолютными величинами, так как в условиях использованного оборудования выделяющаяся энергия частично тратится на расширение газовой смеси. Однако единство условий проведения эксперимента позволяет сравнить между собой величины, соответствующие разным образцам НА.

Судя по температуре (около 50°C), соответствующей наиболее существенной потере массы, можно сказать, что речь идет об испарении адсорбированной на поверхности воды, следовательно, при гидрировании поверхности НА гидрофильность понижается.

Спектр Фурье-ИК, полученный в режиме диффузного отражения, приведен на рис. 5. В случае исходного образца НА наблюдается сигнал характеристических колебаний карбонильной группы (1735 см^{-1}), который полностью исчезает при проведении восстановительного гидрирования. Необходимо отметить рост сигнала гидроксильных групп (1634 см^{-1}) при

Таблица 1. Результаты определения содержания летучих примесей (%) исследуемых образцов НА

Образец	Содержание летучих примесей, %
НА исх.	9.6
НА гидр.	5.5

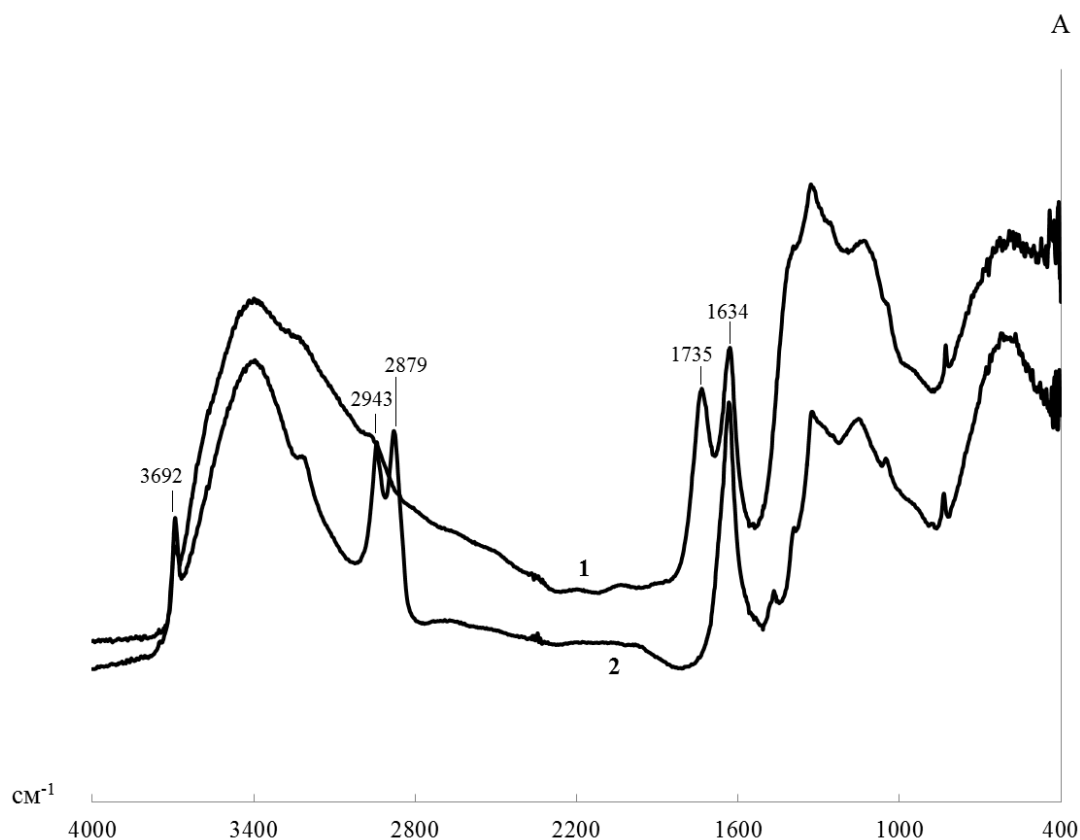


Рис. 5. Спектры Фурье-ИК в режиме диффузного отражения для 1—исходного детонационного НА, 2—НА с гидрированной поверхностью.

модифицировании НА в данных условиях, что может указывать на превращение карбонильных групп в гидроксильные. Также в спектре модифицированного образца НА проявляется четкая полоса поглощения изолированных О–Н связей (3692 см^{-1}) и отсутствовавшие ранее сигналы колебаний С–Н связей (2943 и 2879 см^{-1}).

ВЫВОДЫ

Методом обращенной газовой хроматографии исследованы адсорбционные свойства НА с гидрированной поверхностью по отношению к воде (полярному адсорбату) и гептану (неполярному адсорбату).

Наблюдается существенное увеличение удельного объема удерживания (более чем в 2 раза) воды и гептана по сравнению с детонационным НА. Это означает, что в процессе модифицирования поверхности увеличивается плотность функциональных групп (на единицу поверхности), ответственных за адсорбцию (удержание) как воды, так и гептана. Найденные из изостер адсорбции q_{st} близки друг к другу и q_{max} при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе, это свидетельствует об энергетической однородности поверхности НА по отношению к обоим адсорбатам.

Результаты термогравиметрического анализа в токе аргона указывают на уменьшение содержания адсорбированной воды в случае гидрированного образца по сравнению с исходным детонационным НА.

Согласно данным Фурье-ИК спектроскопии поверхностные группы НА при гидрировании претерпевают существенные изменения, наиболее заметное из которых – восстановление карбонильных групп.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Киселеву М.Р. за исследование методом термогравиметрического анализа и Горбунову А.М. за спектр Фурье-ИК в режиме диффузного отражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. СПб.: НПО “Профессионал”. 2011. 536 с.
2. Reina G. et al. // Angew. Chemie Int. Ed. 2019. V. 58. № 50. P. 17918.
3. Долматов В.Ю. // Сверхтвердые материалы. 1998. № 4. С. 77.
4. Торопов А.Д., Детков П.Я., Чухаева С.И. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1999. Т. 7. № 3. С. 14.
5. Тимошков Ю.В. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1999. Т. 7. № 2. С. 20.
6. Долматов В.Ю., Буркам Г.К. // Сверхтвердые материалы. 2000. № 1. С. 84.
7. Kazi S. // Int. J. Pharm. Sci. Invent. 2014. V. 3. P. 2319.
8. Jariwala D.H., Patel D., Wairkar S. // Mater. Sci. Eng. C. 2020. V. 113. P. 110996.
9. Uthappa U.T. et al. // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2020. V. 60. P. 101993.
10. Сакович Г.В., Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З. // ДАН СССР. 1990. Т. 310. № 2. С. 402.
11. Spitsyn B.V. et al. // Diam. Relat. Mater. 2006. V. 15. P. 296.
12. Кулакова И.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 4. С. 621.
13. Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 375.
14. Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2009. V. 34. P. 18.
15. Tsubota T. et al. // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9. № 2. P. 219.
16. Tsubota T. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 5. P. 806.
17. Tsubota T. et al. // Diam. Relat. Mater. 2002. V. 11. № 7. P. 1360.
18. Конюхов В.Ю. // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 4. С. 563.
19. Конюхов В.Ю. Хроматография. М.: Лань, 2012, 223 с.
20. Белякова Л.Д. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 1. С. 66.
21. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 283.
22. Yarykin D.I. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. № 6. P. 1206.