

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.723

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ
НАНОАЛМАЗА ПОСЛЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

© 2022 г. Д. И. Ярыкин^{1, *}, В. Ю. Конюхов^{2, **}, Р. С. Гегова², Б. В. Спицын¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: primavera.trinitana@gmail.com

**e-mail: volkon_1@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

В настоящей работе методом обращенной газовой хроматографии исследована гидрофильность наноалмаза (НА) с дополнительно окисленной поверхностью. Измерены удельные объемы удерживания V и дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции воды и гептана q_{st} . Установлено, что величины V воды и гептана на НА с окисленной поверхностью увеличились в 2–4 раза по сравнению с исходным детонационным НА. Дополнительное окисление увеличивает плотность (на единицу поверхности) функциональных групп, обеспечивая адсорбционное взаимодействие поверхности как с водой, так и с гептаном. Теплоты q_{st} для воды практически не изменились, а q_{st} гептана снижается по мере заполнения поверхности от -60.1 до -33.0 кДж/моль, что указывает на изменение природы адсорбционных центров, ответственных за удерживание гептана.

Ключевые слова: газовая хроматография, наноалмазы, окисление, гидрофильность

DOI: 10.31857/S0044185622060213

ВВЕДЕНИЕ

Изучение фундаментальных и функциональных свойств НА и поиск его новых применений находится на стыке разных областей науки [1]. Уникальные свойства НА позволяют использовать его в качестве структурообразователя в различных материалах для улучшения их функциональных характеристик [2–5]. В последние годы произошло резкое возрастание числа работ по биомедицинскому использованию НА [6] и применению НА для адресной доставки лекарств [7].

НА представляет собой углеродную наноструктуру со средним размером индивидуальных частиц около 4.2 нм, в кристаллической решетке которых атомы расположены так же, как и в алмазе. Исследование поверхностных явлений НА имеет принципиальную важность, так как доля поверхностных атомов углерода составляет около 15% [8]. Внешне НА представляет собой светлосерый порошок, состоящий из агрегатов размером от десятков до тысяч нм [9, 10].

Порошки НА можно рассматривать как сложный по структурному и элементному составу материал, включающий разные формы углерода (80–88%), кислород (до 10%), азот (2–3%), водо-

род (0.5–1.5%) и несгораемый остаток (0.5–8.0%). При этом содержание sp^3 -углерода составляет 90–97%, а sp^2 -углерода 3–10% [11].

Воспроизводимое получение однородных по составу и строению поверхностных функциональных групп является одной из основных задач на пути получения перспективных наноматериалов. Начало работ по исследованию возможностей модифицирования было положено Саппоком и Бозэмом [12]. Значительный вклад в изучение свойств поверхности НА в зависимости от способа ее модифицирования внесен С.К. Гордеевым с сотр. [13, 14].

О физико-химических характеристиках поверхности (например, о ее гидрофильности или гидрофобности) можно судить по адсорбционным свойствам в отношении веществ различной полярности. Оперативным и достаточно точным методом для решения данной задачи является газовая хроматография [15, 16]. Исследование физико-химических свойств поверхности НА методом газовой хроматографии было начато еще О.Г. Ларионовым с сотр. [17, 18].

Обычно гидрофильность поверхности адсорбентов определяют, сравнивая дифференциаль-

Таблица 1. Массовые доли наиболее значимых элементов в образцах детонационного и окисленного НА по данным определения зольности и рентгенофлуоресцентного анализа

Элемент	Исходный детонационный НА	НА после обработки хлорной кислотой
Fe	3.74 ± 0.06	0.45 ± 0.01
Si	1.16 ± 0.18	0.79 ± 0.11
Ca	0.50 ± 0.03	0.11 ± 0.01
Ti	0.41 ± 0.02	0.41 ± 0.02
Cr	0.15 ± 0.01	0.10 ± 0.01
Cu	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.01

но-молярные теплоты адсорбции полярных q_n и неполярных q_h веществ. По отношению q_n/q_h можно сравнивать гидрофильности разных поверхностей между собой. Данная работа посвящена исследованию гидрофильности поверхности детонационного НА путем определения теплот адсорбции воды и гептана после дополнительного окисления НА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый НА получен детонационным методом (Марка УДА-СП, НП ЗАО “СИНТА”). Модифицирование поверхности НА состояло в его кипячении в хлорной кислоте (72 мас. %) с обратным холодильником в течение 3-х ч с последующим многократным промыванием дистиллированной водой и центрифугированием.

Массовая доля несгораемых примесей определена путем взвешивания на аналитических весах образцов до и после отжига при 850°C на воздухе до постоянной массы. Элементный состав зольного остатка определен с помощью портативного рентгенофлуоресцентного анализатора металлов и сплавов “МетЭксперт” и пересчитан на состав образцов НА.

Адсорбционные свойства образцов НА изучали на хроматографе “Кристалл 5000” с катарометром в качестве детектора. Газ-носитель – гелий с объемной скоростью $20 \text{ см}^3/\text{мин}$. Для сохранения на приемлемом уровне гидравлического сопротивления слоя исследуемый НА предварительно наносился на поверхность инертного носителя Флуоропак-80 (~5% от массы носителя), после чего помещался в хроматографическую колонку длиной 40 см и диаметром 3 мм. Затем в токе газ-носителя в колонку поочередно вводят воду (полярный адсорбат) и гептан (неполярный адсорбат). Выбор указанных веществ обусловлен тем, что их температуры кипения близки (~ 100°C) и время их удерживания τ в колонке определяется преимущественно интенсивностью взаимодей-

ствия молекул с поверхностью адсорбента. Тем самым устраняется различие в τ указанных веществ вследствие неравенства давления насыщенных паров [16]. Время удерживания τ воды и гептана на используемом инертном носителе оказалось пренебрежимо мало по сравнению с τ на адсорбенте с нанесенным НА. В предварительных опытах установлено, что 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 целиком обусловлено НА, а не носителем.

Изотермы адсорбции воды и гептана $a = f(P)$ при различных температурах получены обработкой хроматографических пиков по стандартной методике [16]. На основе изотерм были определены изостеры в координатах $\ln P$ в зависимости от $1/T$ при постоянных значениях адсорбции a (степени заполнения поверхности θ). Для всех выбранных значений a опытные точки в указанных координатах группировались вдоль прямых, что позволило вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции q_{st} при различных степенях заполнения поверхности θ . Дифференциально-молярные теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе q_{max} определяли из приведенного удельного удерживаемого объема $\ln V$ в зависимости от обратной температуры T^{-1} [16].

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам определения массовой доли зольного остатка и рентгенофлуоресцентного анализа обработка детонационного НА хлорной кислотой приводит к существенному снижению содержания железа, кремния, кальция и хрома (табл. 1).

Сравнение удельных удерживаемых объемов V воды и гептана на НА с окисленной поверхностью с аналогичными величинами для исходного детонационного НА показывает, что дополнительное окисление поверхности привело к значительному увеличению V для обоих адсорбатов. Так, при 120°C на окисленном НА для воды $V = 75 \text{ см}^3/\text{г}$, а на исходном детонационном НА лишь $31.2 \text{ см}^3/\text{г}$. Аналогичные соотношения V наблюдались и при других температурах, т.е. удерживаемые объемы возрастали более чем в 2 раза (при $T < 110^\circ\text{C}$ хроматографические пики воды практически не детектировались). Еще в большей степени (~4 раза) увеличился V гептана по сравнению с объемом

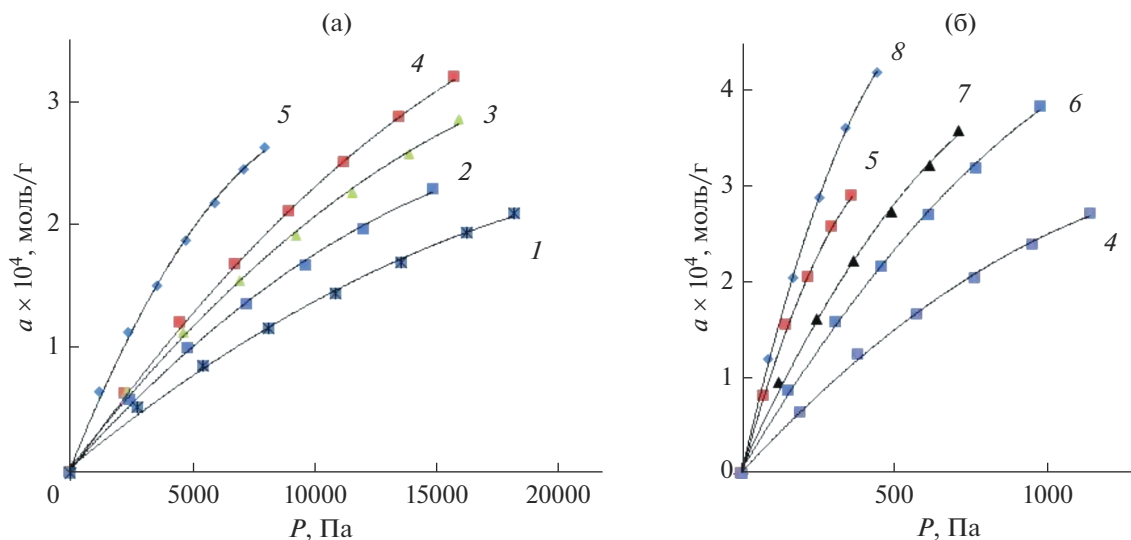


Рис. 1. Изотермы адсорбции воды (а) и гептана (б) на НА при различных температурах: 1 – 120, 2 – 130, 3 – 140, 4 – 150, 5 – 180, 6 – 160, 7 – 170, 8 – 190 °С.

его удерживания на исходном детонационном НА. При этом температура, начиная с которой получены пики гептана, пригодные для расчетов, была 150 °С. Рост V на окисленном 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 данных, приведены на рис. 1. В обоих случаях это изотермы 1-го типа, и они могут быть описаны уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра. Для проверки этого предположения полученные данные были представлены в линейных координатах: $1/a = f(1/T)$ (см. рис. 2).

При всех температурах и для воды, и для гептана экспериментальные точки группировались вдоль прямых, при этом полученные линии близки к пересечению в общей точке на оси ординат, соответствующей $1/a_\infty$ (рис. 2). 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 обоих исследуемых адсорбатов приведены в координатах $\ln b = f(1/T)$ (рис. 3). Экспериментальные точки и для воды и для гептана группировались вдоль прямой. Это позволило из тангенса угла наклона определить средние (в исследуемом интервале θ и в предположении применимости к полученным опытным данным изотермы Лэнгмюра) дифференциально-молярные теплоты ад-

сорбции q_{st} . Они оказались равными –29.6 кДж/моль для воды и –50.6 кДж/моль для гептана.

Изостеры адсорбции, вычисленные из изотерм адсорбции, приведенных на рис. 1, для воды оказались практически параллельными друг другу. Это означает постоянство дифференциально-молярных изостерических теплот адсорбции при увеличении степени заполнения поверхности θ . Можно предположить, что на поверхности НА присутствуют функциональные группы, с которыми молекулы воды взаимодействуют с одинаковой энергией, например –ОН группы. И по мере заполнения поверхности q_{st} остается постоянной. Из тангенса угла наклона прямых рассчитали q_{st} , их значения практически одинаковы для различных θ и равны –28.0 кДж/моль.

В случае гептана изостеры адсорбции при различных θ не параллельны друг другу и теплоты q_{st} , найденные из тангенсов их угла наклона, снижаются с увеличением степени заполнения поверхности от –60.1 до –51.4 кДж/моль. Это свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности НА к неполярному гептану. По всей вероятности, на поверхности НА присутствует несколько видов функциональных групп, взаимодействующих с гептаном с разной энергией. По мере заполнения поверхности молекулы гептана последовательно переключаются с групп с большей энергией адсорбции на группы с меньшей энергией адсорбции, при этом теплоты q_{st} снижаются.

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 зави-

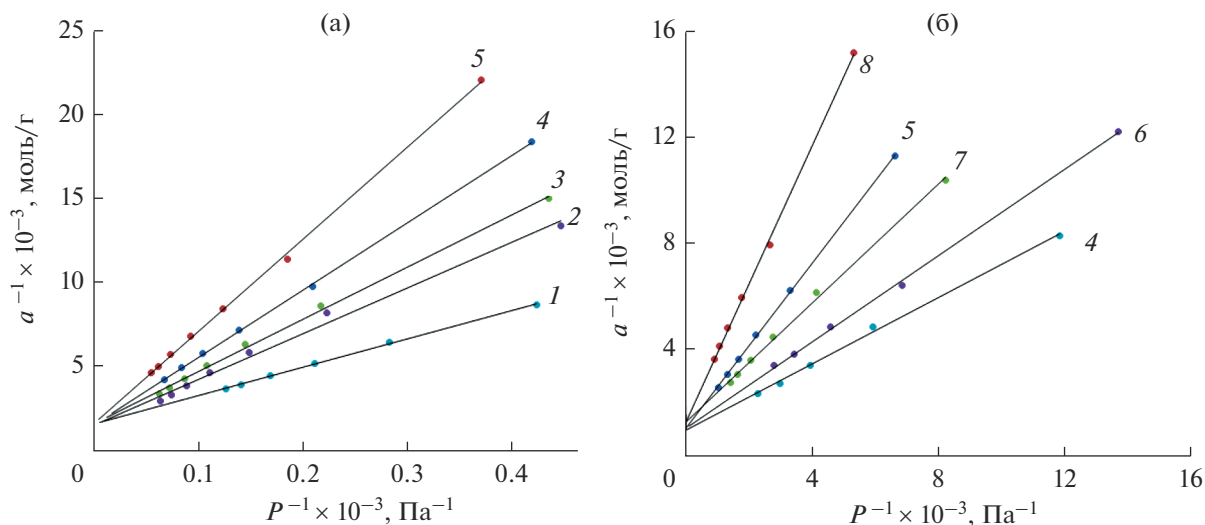


Рис. 2. Изотермы адсорбции воды (а) и гептана (б) на НА в линейных координатах изотермы Лэнгмюра при различных температурах: 1 – 120, 2 – 130, 3 – 140, 4 – 150, 5 – 180, 6 – 160, 7 – 170, 8 – 190°C.

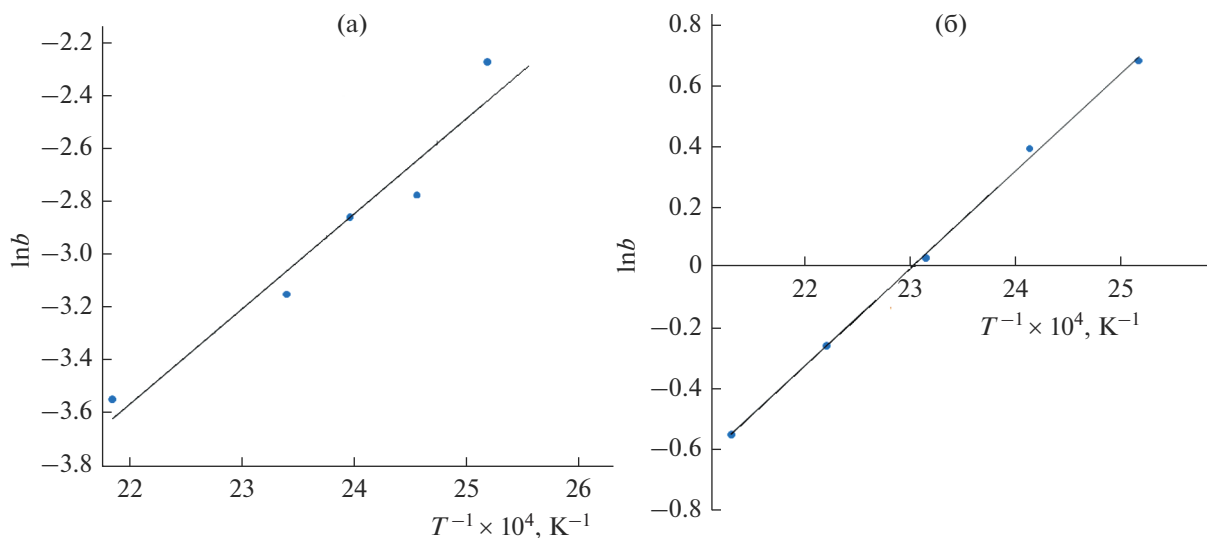


Рис. 3. Зависимость адсорбционного коэффициента b от температуры T в линейных координатах изобары Вант-Гоффа: (а) для воды, (б) для гептана.

симости приведенного удельного объема V воды и гептана от температуры в координатах $\ln V$ от $1/T$. Опытные точки в указанных координатах, в согласии с теорией, группируются вдоль прямых. Это позволило из тангенса угла наклона прямых вычислить q_{\max} . Они оказались равными -30.8 для воды и -33.0 кДж/моль для гептана.

Сравнение полученных значений q_{\max} с найденными ранее для НА показало, что в случае воды q_{\max} практически не изменилось (было -31.6 кДж/моль). Таким образом, дополнительное окисление поверхности НА не изменяет природы адсорбцион-

ных центров, ответственных за удерживание воды, но повышает их поверхностную концентрацию.

В случае гептана, теплота q_{\max} зависит от θ , изменяясь при этом в широком интервале от -60.1 до -33.0 кДж/моль. Т.е. дополнительное окисление изменило природу поверхностных групп, ответственных за адсорбцию гептана, и существенно увеличило их поверхностную концентрацию.

По данным Фурье-ИК спектроскопии интенсивность сигналов, соответствующих колебаниям карбонильной и гидроксильной групп значительно выше у НА с дополнительно окисленной поверхностью в сравнении с исходным НА. Так-

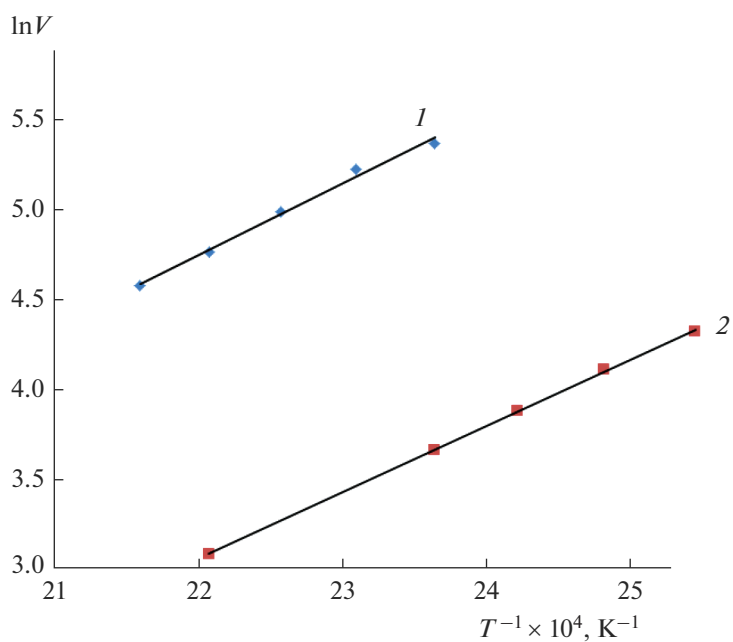


Рис. 4. График зависимости приведенного удельного объема удерживания от температуры: 1 – для гептана, 2 – для воды.

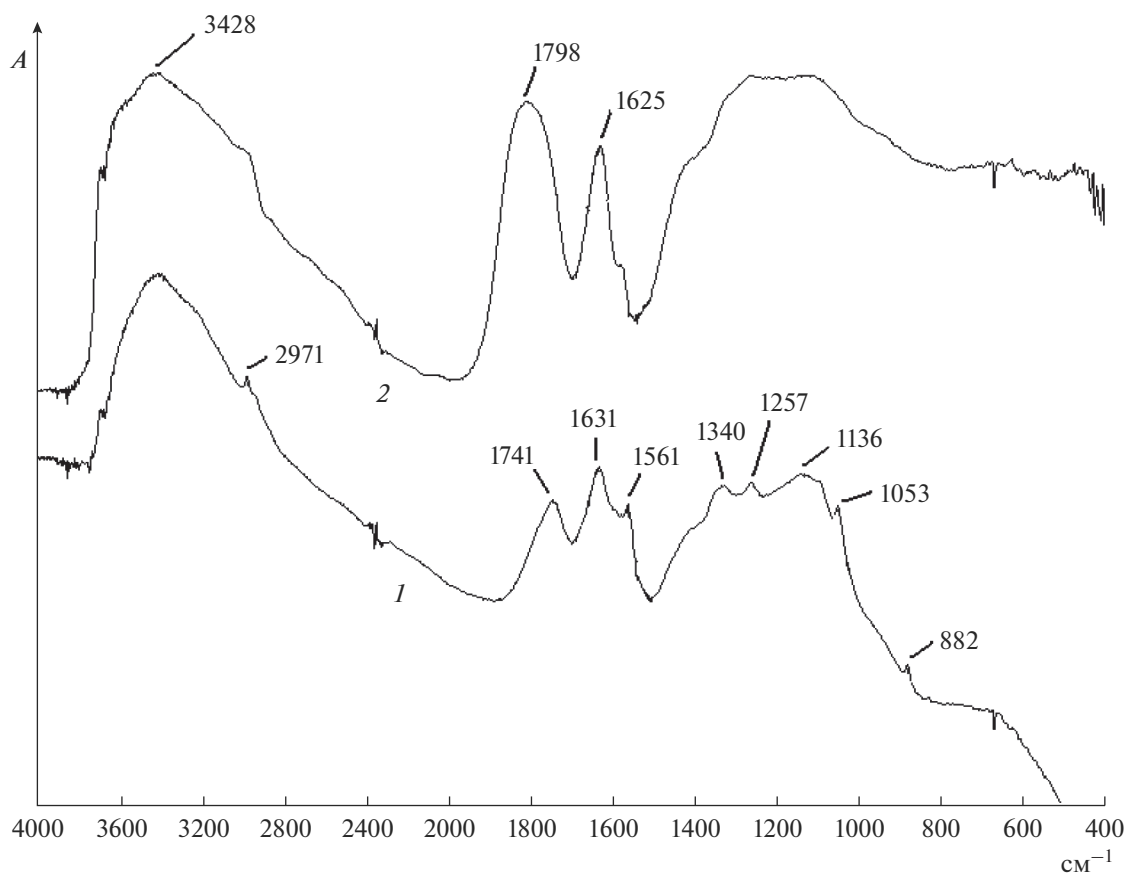


Рис. 5. Спектры Фурье-ИК в режиме диффузного отражения для 1-исходного детонационного НА, 2-НА с дополнительно окисленной поверхностью.

же наблюдается смещение этого сигнала в более коротковолновую область: с 1741 до 1798 см⁻¹. Карбонильный фрагмент может не только выступать в качестве самостоятельной альдегидной или кетонной группы, но и являться частью карбоксильной группы. Таким образом, полученные данные могут указывать не только на окисление гидроксильных групп до альдегидных и кетонных, но и на образование карбоксильных групп на поверхности НА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом обращенной газовой хроматографии исследованы адсорбционные свойства поверхности НА после ее дополнительного окисления по отношению к воде и гептану.

Установлено существенное увеличение удельного объема удерживания (в 2–4 раза) воды и гептана по сравнению с исходным НА, что указывает на рост плотности функциональных групп (на единицу поверхности), ответственных за адсорбцию (удержание) как воды, так и гептана.

Дифференциально-молярная изостерическая теплота адсорбции воды при дополнительном окислении поверхности практически не изменилась, а q_{st} гептана уменьшается по мере заполнения поверхности. Что связано с изменением природы адсорбционных центров, ответственных за адсорбцию неполярных веществ.

Найденные изостер адсорбции q_{st} для воды близки друг к другу и q_{max} при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе, это свидетельствует об энергетической однородности поверхности НА по отношению к воде.

Таким образом, гидрофильность поверхности НА при дополнительном окислении повысилась, если судить о ней по соотношению теплот адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе q_{max} , но практически не изменилась, если судить по соотношению дифференциально-молярных изостерических теплот адсорбции q_{st} .

Авторы выражают благодарность А.М. Горбунову за проведение анализа методом Фурье-ИК спектроскопии в режиме диффузного отражения и П.Ю. Климонову за проведение рентгенофлуоресцентного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 687.
2. Долматов В.Ю. // Сверхтвердые материалы. 1998. № 4. С. 77.
3. Торопов А.Д., Детков П.Я., Чухаева С.И. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1999. Т. 7. № 3. С. 14.
4. Тимошков Ю.В. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1999. Т. 7. № 2. С. 20.
5. Долматов В.Ю., Буркат Г.К. // Сверхтвердые материалы. 2000. № 1. С. 84.
6. Jariwala D.H., Patel D., Wairkar S. // Mater. Sci. Eng. С. 2020. V. 113. P. 110996.
7. Uthappa U.T. et al. // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2020. V. 60. P. 101993.
8. Spitsyn V.V. et al. // Diam. Relat. Mater. 2006. V. 15. P. 296.
9. Кулакова И.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 4. С. 621.
10. Сакович Г.В., Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З. // ДАН СССР. 1990. Т. 310. № 2. С. 402.
11. Губаревич Т.М. и др. // ЖПХ. 1993. Т. 66. С. 1882.
12. Sappok R., Boehm H.-P. // Carbon. 1968. V. 6. P. 283.
13. Смирнов Е.П., Гордеев С.К., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 11. С. 2572.
14. Гордеев С.К., Смирнов Е.П. // Коллоидный журн. 1982. Т. 44. № 3. С. 554.
15. Конюхов В.Ю. // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 4. С. 563.
16. Конюхов В.Ю. Хроматография. М.: Лань, 2012. 223 с.
17. Белякова Л.Д. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 1. С. 66.
18. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 283.