

Некоторые подходы к получению детонационных наноалмазов с контролируруемыми азотно-вакансионными дефектами

Ключевые слова: Детонационный наноалмаз, NV-дефект.

Поиску областей практического применения детонационных наноалмазов (ДНА) привлечено внимание значительного количества исследовательских групп, как в России, так и за рубежом. Так интенсивно исследуется возможность их использования в микроэлектронике, при создании композиционных материалов, медицине (Drug delivery).

Особое место в исследовании наноалмазов занимают работы по определению азотно-вакансионных дефектов, так называемые NV-дефекты (центры), которые можно наблюдать в электронном парамагнитном резонансе (ЭПР). Наличие таких дефектов, обуславливает возможность регистрации оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР) при комнатной температуре. Облучение NV-центров микроволновым сверхвысокочастотным (СВЧ) полем позволяет изменять населённость подуровней основного состояния и тем самым модулировать интенсивность люминесценции. По зависимости интенсивности линии люминесценции от частоты СВЧ излучения можно определять величину магнитного поля. Чувствительность ОДМР на отдельном наноалмазе с NV-центре позволяет измерять магнитные поля от одиночного спина, что открывает возможности для изучения очень слабых магнитных полей, например, в живых клетках.

На настоящий момент, существует несколько проблем, которые затрудняют применения ДНА с NV-дефектом:

низкая концентрация NV-центров в кристалле ДНА;

высокая поверхностная энергия частиц ДНА, что приводит к склонности частичек ДНА к агрегации и, соответственно, к неустойчивости их суспензий (с которыми на практике и ведется работа)

наличие поверхностных функциональных групп, которые определяют химическую активность поверхности и, соответственно, влияют на устойчивость суспензий ДНА.

Принято решать данные проблемы путем дополнительной постсинтетической обработки (облучение ионами высокой энергии, для создания вакансий, с последующим отжигом, приводящим к захвату вакансии на азот).

До настоящего времени технология детонационного синтеза не регламентирована и зависит от возможностей и оборудования производителей. Для практической же работы с ДНА необходимо чтобы при синтезе были обеспечены воспроизводимые поверхностные характеристики (совокупность как дисперсных, так и химических ее параметров)

В настоящей работе мы исследовали влияние условий детонационного синтеза на поверхностные характеристики ДНА.

Экспериментальная часть

Материалы

Для исследования были получены ДНА производства ФГУП «СКТБ «Технолог», Изучено шесть образцов, полученных в разных вариантах детонационного синтеза. Детонационный синтез осуществляли подрывом смеси тротила и гексогена (заряда) с соотношении 50/50 (ТГ 50/50), проведенным в специальных условиях. Используемые нами составы заряда и бронировки заряда приведены в таблице 1.

Таблица 1

№ образца	Состав заряда	Состав бронировки заряда
1	ТГ 50/50	Вода
2	ТГ 50/50	Вода с добавкой гексаметилентетрамина
3	ТГ 50/50	Вода с добавкой соли бора
4	ТГ 50/50	Вода с добавкой соли фосфора
5	ТГ 50/50+2%мас соли фосфора	Вода
6	ТГ 50/50	Вода с добавкой динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б)

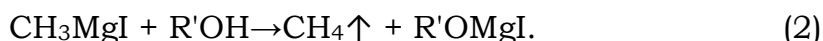
Конструкция взрывной камеры, получение заряда, формирование его бронировки и технология детонационного синтеза подробно описана в работах [1-3] **Определение групп с лабильным протоном**

Для определения групп лабильным протоном использовали метод Чугаева-Церевитинова. Метод основан на измерении объема выделяющегося метана при реакции алкилмагнийгалогенида (реактив Гриньяра) с группами исследуемого вещества, содержащими лабильный водород.

Реактив Гриньяра получали взаимодействием йодистого метила с магниевыми стружками в среде дибутилового эфира.



Функциональные группы, содержащие лабильный протон, реагируют с алкилмагниййодидом по уравнению:



Применение метода Чугаева-Церевитинова для исследования порошков описано нами ранее [4].

Определение распределения частиц ДНА по размерам

Распределение частиц ДНА по размерам проводили методом динамического светорассеяния на приборе для определения размеров субмикронных частиц Coulter Counter (Beckman - Coulter Inc, Франция). Определяли параметры как среднечисленного, так и среднемассового распределений частиц ДНА в их водной суспензии. Время выдержки суспензии в поле ультразвука определено из специального эксперимента [5,6].

Результаты и их обсуждение

Свойства нанодисперсных систем существенно зависят от размера и формы наночастиц. В большинстве случаев, частицы нанодисперсных систем не одинаковы, что приводит к необходимости при описании их свойств использовать функции распределения случайных величин. Иначе говоря, при исследовании реальных наносистем необходимо учитывать их полидисперсность, так как монодисперсные приближения могут приводить к неверным заключениям.

Данные по влиянию условий синтеза на дисперсность ДНА приведены в таблице 2.

Таблица 2

Диаметр частиц ДНА, нм	Номера образцов												
	1		2		3		4		5		6		
	<i>M_w</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_n</i>	
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,73	30,9
32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,58	49,6
56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,0	16,1
100	-	-	4,56	21,5	-	-	-	-	16,4	52,6	10,6	2,52	
178	1,28	6,85	93,80	78,30	0,82	4,49	-	-	83,20	47,30	14,4	0,61	
316	97,3	93,1	1,64	0,24	97,1	95,1	2,19	31,5	0,41	0,04	25,8	0,20	
562	0,43	0,07	-	-	2,13	0,37	20,3	51,8	-	-	20,2	0,03	
1000	0,00	0,00	-	-	-	-	36,1	16,3	-	-	6,57	0,00	
1780	0,00	0,00	-	-	-	-	4,65	0,37	-	-	1,57	0,00	
3160	1,0	0,1	-	-	-	-	1,24	0,02	-	-	1,29	0,00	
5620	-	-	-	-	-	-	10,9	0,03	-	-	0,03	0,00	
10000	-	-	-	-	-	-	24,7	0,01	-	-	-	-	

где *M_n*, *M_w* – среднечисленное и среднемассовое распределения.

Представленные в таблице данные демонстрируют явную зависимость параметров полидисперсности, как от условий подрыва, так и от состава окружающей среды. В качестве эталона сравнения принят традиционный подрыв в водной среде (образец 1 в таблице 2). Сопоставительный анализ данных таблицы 2 показывает, что изменение в условиях подрыва заряда взрывчатых веществ приводит к значительному различию в параметрах полидисперсности ансамбля синтезированных частиц ДНА. Можно непротиворечиво утверждать, что основной вклад в формирование ансамбля частиц вносят добавки модифицирующего элемента (соли бора и фосфора в бронировках

образцов 3 и 4). Следует также отметить, введение соли фосфора непосредственно в объем заряда значительно сужает интервал распределения частиц ДНА по размерам (образец 5). В принципе, это можно считать тенденцией связи модификации окружающей среды с параметрами кривых полидисперсности синтезированных частиц ДНА. Исключением является стандартный подрыв исходного взрывчатого вещества в водной среде с добавкой сильного комплексона динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты «Трилона Б» (образец 6), приводящей к значительному расширению распределения частиц по размерам. Вероятно, это можно связать с сильной акцепторной способностью «Трилона Б» по сравнению с другими использованными акцепторами.

Условия подрыва и состав окружающей среды заметным образом на не сказывается массовой доле частиц ДНА, находящихся в наноразмерном интервале. Исключением является состав образца 4, подрыв которого приводит к резкому снижению дисперсности частиц ДНА. Объяснение этому мы надеемся найти при последующих исследованиях.

Другая важная характеристика частиц ДНА - наличие функциональных групп на их поверхности. Концентрация групп с лабильным протоном определяет гидрофильно-гидрофобный характер поверхности частиц ДНА и, поэтому, ее оценка весьма важна для практики.

Результаты эксперимента указали на значительное различие в концентрации групп с лабильным протоном, для ДНА различных подрывов. Ранее было показано, что наиболее вероятным механизмом стабилизации агрегатов ДНА являются интерфейсные водородные связи [7]. Реакция (2) приводит к замене групп с лабильным протоном на органический радикал. При этом уменьшается концентрация водородных связей, что, в свою очередь, является движущей силой распада агрегатов ДНА. Что позволяет предположить, что имеется некая иерархия агрегатов ДНА (от легко разрушаемых до практически неразрушаемых).

Выводы

Модификация самого заряда или его бронировки веществами с выраженной акцепторной способностью является перспективным путем получения ДНА с заранее заданными поверхностными характеристиками. К ним следует отнести, например, дисперсность частиц ДНА, массовую долю частиц наноразмерного диапазона, степень окисления поверхности.

Сочетание методов динамического светорассеяния и химического метода определения групп с лабильным протоном (метод Чугаева-Церевитонова) при исследовании ансамбля частиц ДНА позволило установить наличие иерархии стабильности агрегатов их частиц по отношению к внешним воздействиям.

Дальнейшее наблюдение ОДМР на ДНА, будет более перспективно, в силу определенности характеристик образца, что важно для практического внедрения.

Библиографический список

1. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. СПб:НПО «Профессионал», 2011. -536 с.

2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение. Свойства. Применение. Изд-во СПбГПУ. -2003. -344с.
3. Пат. РФ №2348580 БИ №18, Наноалмаз и способ его получения. / Долматов В.Ю. -Заявл. 30.15.2005; Оpubл. 27.06.2009
4. Возняковский А. П., Калинин А. В., Агибалова Л. В. Модификация наноалмазов детонационного синтеза углеводородным радикалом как метод получения их высокодисперсных водных суспензий //Сверхтв. Материалы. -2011. -№4. –С.39-45
5. Поздняков А.О., Возняковский А.П., Попов Е.О., Поздняков О.Ф. Тонкая структура термодеструкционной кинетики полиметилметакрилата, наполненного детонационными наноалмазами // Физика твердого тела. -2011. -Т. 53. -№11
6. Возняковский А.П., Кудояров М.Ф., Поздняков О.Ф. Процессы самоорганизации и седиментационная устойчивость суспензий детонационных наноалмазов. //Письма в Журнал технической физики, - 2007.- Т.33. вып.20. -С. 29 – 36
7. Возняковский А.П. Самоорганизация в нанокompозитах на основе наноалмазов детонационного синтеза. //Физика твердого тела -2004. -№4. - С.629-632