

УДК 621.921.34:666.233

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-67-83

Термоокисление на воздухе нанопорошков алмазов, полученных механическим измельчением и методом детонационного синтеза

© 2022 г. П.П. Шарин¹, А.В. Сивцева¹, В.И. Попов²

¹ Институт физико-технических проблем Севера (ИФТПС) им. В.П. Ларионова СО РАН при Федеральном исследовательском центре «Якутский научный центр» (ФИЦ ЯНЦ) СО РАН, г. Якутск, Россия

² Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия

Статья поступила в редакцию 24.01.22 г., доработана 02.06.22 г., подписана в печать 06.06.22 г.

Аннотация: Методами рентгеноструктурного фазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы особенности влияния отжига на воздухе в интервале температур $t = 200\div550$ °С на морфологию, элементный и фазовый составы, химическое состояние и структуру первичных частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза (ПНА) и методом детонационного синтеза (ДНА). Показано, что термообработка на воздухе при заданных значениях температуры и времени нагрева не оказывает влияние на элементный состав и атомную структуру первичных частиц нанопорошков, полученных как методом ДНА, так и методом ПНА. По результатам РФЭС, ПЭМ и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что отжиг на воздухе при $t = 400\div550$ °С приводит к эффективному удалению из нанопорошков алмаза атомов аморфного и графитоподобного углерода в sp^2 - и sp^3 -состояниях путем окисления кислородом воздуха. В исходном нанопорошке ДНА, содержащем около 33,2 % атомов неалмазного углерода от общего количества атомов углерода, после отжига в течение 5 ч при $t = 550$ °С относительное количество атомов неалмазного углерода в sp^2 -состоянии уменьшилось до ~21,4 %. При этом относительное количество атомов углерода в sp^3 -состоянии (в решетке алмазного ядра) и в составе кислородсодержащих функциональных групп увеличилось соответственно с ~39,8 до ~46,5 % и с ~27 до ~32,1 %. В нанопорошке ПНА, содержащем до отжига около 10,6 % атомов неалмазного углерода в sp^2 -состоянии от общего количества атомов углерода, после отжига при тех же условиях, что и для нанопорошка ДНА, их относительное количество снизилось до 7,1 %. При этом относительное количество атомов углерода в sp^3 -состоянии повысилось с 72,9 до 82,1 %, также незначительно (с 10,2 до 10,8 %) возросла доля атомов углерода в составе кислородсодержащих функциональных групп. Показано, что отжиг на воздухе нанопорошков ПНА и ДНА приводит к изменению их цвета: в результате окисления неалмазного углерода кислородом воздуха они становятся более светлыми. Максимальный эффект наблюдается при температуре 550 °С и времени отжига 5 ч. При этом потери массы нанопорошков ПНА и ДНА после отжига составили, соответственно, 5,37 и 21,09 % – значительная потеря в массе нанопорошка ДНА обусловлена, в основном, высоким содержанием в исходном состоянии неалмазного углерода и высокой поверхностной энергией первичных частиц вследствие их малого размера.

Ключевые слова: нанопорошок природного алмаза, детонационный наноалмаз, термическое окисление нанопорошков, морфология, элементный состав и атомная структура наночастиц алмаза, химическое состояние нанопорошков, кислородсодержащие функциональные группы.

Шарин П.П. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. отдела физикохимии материалов и технологий ИФТПС им. В.П. Ларионова СО РАН (677980, Респ. Саха (Якутия), г. Якутск, ул. Октябрьская, 1).
E-mail: psharin1960@mail.ru.

Сивцева А.В. – науч. сотр. отдела материаловедения ИФТПС СО РАН.
E-mail: sianva@yandex.ru.

Попов В.И. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. учебной научно-технологической лаборатории «Графеновые нанотехнологии» Физико-технического института Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (677000, Респ. Саха (Якутия), г. Якутск, ул. Белинского, 58).
E-mail: volts@mail.ru.

Для цитирования: Шарин П.П., Сивцева А.В., Попов В.И. Термоокисление на воздухе нанопорошков алмазов, полученных механическим измельчением и методом детонационного синтеза. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. № 4. С. 67–83. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-67-83.

Air-thermal oxidation of diamond nanopowders obtained by the methods of mechanical grinding and detonation synthesis

P.P. Sharin¹, A.V. Sivtseva¹, V.I. Popov²

¹ Institute of Physical and Technical Problems of the North n.a. V.P. Larionov of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (SB RAS) under Federal Research Center «Yakutsk Scientific Center» of SB RAS, Yakutsk, Russia

² North-Eastern Federal University n.a. M.K. Ammosov, Yakutsk, Russia

Received 24.01.2022, revised 02.06.2022, accepted for publication 06.06.2022

Abstract: In this work, using the methods of X-ray phase analysis, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy, the features of the impact of annealing in air within the temperature range of $t = 200 \div 550$ °C on the morphology, elemental and phase composition, chemical state and structure of primary particles of nanopowders obtained by grinding natural diamond and the method of detonation synthesis are studied. It is shown that heat treatment in air at given values of temperature and heating time does not affect the elemental composition and atomic structure of primary particles of nanopowders obtained both by the methods of detonation synthesis (DND) and natural diamond grinding (PND). Using XPS, Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy, it has been found that annealing in air within the temperature range of 400–550 °C results in the effective removal of amorphous and graphite-like carbon atoms in the sp^2 - and sp^3 -states from diamond nanopowders by oxidation with atmospheric oxygen. In the original DND nanopowder, containing about 33.2 % of non-diamond carbon atoms of the total number of carbon atoms, after annealing for 5 h at a temperature of 550 °C, the relative number of non-diamond carbon atoms in the sp^2 -state decreased to ~21.4 %. In this case, the increase in the relative number of carbon atoms in the sp^3 -state (in the lattice of the diamond core) and in the composition of oxygen-containing functional groups ranged from ~39.8 % to ~46.5 % and from ~27 % to ~32.1 %, respectively. In the PND nanopowder, which prior to annealing contains about 10.6 % of non-diamond carbon atoms in the sp^2 -state of the total number of carbon atoms, after annealing under the same conditions as the DND nanopowder, their relative number decreased to 7.1 %. The relative number of carbon atoms in the sp^3 -state increased from 72.9 % to 82.1 %, and the proportion of carbon atoms in the composition of oxygen-containing functional groups also slightly increased from 10.2 % to 10.8 %. It is demonstrated that the annealing of PND and DND nanopowders in air leads to a change in their color, they become lighter as a result of oxidation of non-diamond carbon by atmospheric oxygen. The maximum effect is observed at a temperature of 550 °C and an annealing time of 5 h. In this case, the weight loss of PND and DND nanopowders after annealing was 5.37 % and 21.09 %, respectively. The significant weight loss of DND nanopowder compared to PND is primarily caused by the high content of non-diamond carbon in the initial state and the high surface energy of primary particles due to their small size.

Keywords: natural diamond nanopowder, detonation nanodiamond, thermal oxidation of nanopowders, morphology, elemental composition, atomic structure of diamond nanoparticles, chemical state of nanopowders, oxygen-containing functional groups.

Sharin P.P. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), lead researcher of the Department of physicochemistry of the Institute of Physical and Technical Problems of the North n.a. V.P. Larionov of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (RAS) (677980, Russia, Rep. Sakha, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1). E-mail: psharin1960@mail.ru.

Sivtseva A.V. – researcher of the Department of material science of the Institute of Physical and Technical Problems of the North n.a. V.P. Larionov of Siberian Branch of RAS. E-mail: sianva@yandex.ru.

Popov V.I. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the scientific and technological laboratory «Graphene nanotechnologies» of the Physical and Technical Institute of the North-Eastern Federal University n.a. M.K. Ammosov (677000, Russia, Rep. Sakha, Yakutsk, Belinskii str., 58). E-mail: volts@mail.ru.

For citation: Sharin P.P., Sivtseva A.V., Popov V.I. Air-thermal oxidation of diamond nanopowders obtained by the methods of mechanical grinding and detonation synthesis. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 4. P. 67–83 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-67-83.

Введение

Наночастицы алмазов представляют собой уникальный класс наноразмерных материалов с изменчивой структурой и неустойчивыми физико-химическими свойствами [1–4]. Вне зависимости от метода получения каждая первичная ча-

стица нанопорошков алмаза состоит из алмазного ядра, имеющего кубическую кристаллическую решетку и окруженного оболочкой со сложной структурой, образованной, в основном, из неалмазного углерода и неуглеродных примесей [4–6].

Благодаря сверхмалым размерам и, следовательно, высокой доле поверхностных атомов с частично некомпенсированными электронными связями, первичные частицы нанопорошков алмаза обладают огромной поверхностной активностью, поэтому помимо фрагментов структур из неалмазного углерода оболочка содержит разнообразные функциональные группы, включая С—Н, кислородсодержащие группы [7–9], придающие ей различные физико-химические свойства.

В настоящее время нанопорошки алмаза используются в качестве различных функциональных компонентов в полировальных составах [10], смазочных маслах [1, 11], композиционных материалах [12], элементах микроэлектроники [13, 14], а также как селективные адсорбенты и катализаторы [15, 16]. Большое количество других потенциальных применений наноалмазов, включая их использование в качестве носителей лекарственных средств [17, 18], иммобилизатора биологически активных веществ, сорбента для очистки крови, лимфы и др. [19, 20], все еще находится на стадии изучения. Большинство из этих перспективных применений затруднено из-за невозможности получения наночастиц алмазов с контролируемой и воспроизводимой химией поверхности, зависящей (определяемой) от экстремальных условий их получения и используемых способов очистки. Относительное содержание неалмазного углерода, состав функциональных групп и примесных атомов первичных частиц нанопорошков алмаза, изготовленных даже одним производителем, могут различаться от одной партии к другой [1–3].

В связи с этим исследование процессов модификации наночастиц алмаза является актуальной задачей, решение которой позволит установить закономерности изменений их морфологии, состава и структуры при направленном внешнем воздействии, способствующем получению наночастиц алмаза с контролируемыми и воспроизводимыми свойствами, что важно для их использования в высокотехнологичных сферах — таких, как биология, медицина и др. В работах [4, 7, 21–23] предложен и исследован эффективный и экологически чистый метод очистки от неалмазного углерода и примесей, а также модифицирования нанопорошков алмаза детонационного синтеза путем термического окисления их кислородом воздуха без значимых потерь алмазной компоненты. Несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению термоотжига на воздухе, многие вопросы

и аспекты формирования состава и содержания функциональных структур, влияющих на химию нанопорошков алмаза, остаются открытыми и требуют уточнений и дополнений.

Цель настоящей работы — исследование особенностей влияния модифицирования путем окисления кислородом воздуха в интервале температур 200–550 °С на морфологию, элементный и фазовый составы, химическое состояние и структуру первичных частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза.

Объекты, методика и методы исследований

Для исследований были взяты образцы нанопорошков алмаза, полученных двумя методами — механическим измельчением природного алмаза и детонационным синтезом из тринитротолуола. Методика получения нанопорошков из природного алмаза (ПНА) и их химическая очистка подробно описаны в работе [6]. В качестве образцов наноалмаза детонационного синтеза (ДНА) был использован нанопорошок глубокой очистки марки УДА-С-ГО производства ФНПЦ «Алтай» (г. Бийск).

Всего было подготовлено 12 образцов нанопорошков, т.е. по 6 образцов ДНА и ПНА. Все образцы ПНА и ДНА приготовлены из одной партии соответствующих видов нанопорошков. Ступенчатый нагрев образцов на воздухе при атмосферном давлении осуществлялся следующим образом. Все 12 образцов нанопорошков насыпались в отдельные керамические чашки из корунда, помещались в камеру печи и подвергались нагреву на воздухе при следующих заданных фиксированных значениях температур, °С: 200, 300, 400, 500 и 550. После выдержки в течение 1 ч при каждом заданном значении температуры по одному образцу ПНА и ДНА вынимались из печи для последующего исследования, а остальные образцы оставались в камере печи, температуру которой увеличивали на следующее заданное значение со скоростью ~50 °С/мин. Таким образом, суммарное время ступенчатого нагрева на воздухе образцов нанопорошков ПНА и ДНА при температуре 200 °С составило 1 ч, при 300 °С — 2 ч, при 400 °С — 3 ч, при 500 °С — 4 ч и при 550 °С — 5 ч.

Морфологические и структурные характеристики первичных частиц нанопорошков изучали

методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-6480LV (JEOL, Япония) и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе «Titan 80-300» (FEI, USA) с разрешающей способностью: STEM; HREM $\sim 0,08$ нм. Цифровую обработку ПЭМ-изображений (Фурье-преобразование, Фурье-фильтрация, определение межплоскостных расстояний по FFT-спектрам) осуществляли с помощью пакета программ GMS-2.3.2 (GATAN, USA). Исследование фазового состава и структурных параметров образцов первичных частиц нанопорошков проводили на порошковом дифрактометре «D8 Discover» фирмы «Bruker» (США) в CuK_α -излучении ($\lambda = 1,54$ Å). Рентгенодифракционные измерения выполняли в интервале углов 2θ от 17° до 96° . Обработку и анализ данных измерений осуществляли с помощью программ «Microcal Origin» и «Crystallographica Search Match».

Элементный и фазовый составы, химическое состояние первичных частиц нанопорошков изучали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и комбинационного рассеяния света. Измерения РФЭС проводили на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия) с использованием полусферического анализатора PNOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновского монохроматора FOCUS-500 (излучение AlK_α , $h\nu = 1486,74$ эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи (E_{bind}) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,00 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932,67 эВ). Образцы нанопорошков наносились на двухсторонний медный проводящий скотч 3М (США). Обзорные спектры записывались при энергии пропускания анализатора 50 эВ, а отдельные спектральные районы — при энергиях 10 или 20 эВ. Определение относительного содержания элементов на образцах нанопорошков и их атомных отношений осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий (C1s, O1s и N1s), откорректированных на соответ-

ствующие коэффициенты атомной чувствительности [24].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов нанопорошков исследовали с помощью рамановского спектрометра «Solar ТП», входящего в состав измерительного комплекса «Интегра Спектра» (ЗАО «NT-MDT», г. Зеленоград). Данный спектрометр оснащен микроскопом с объективом $100\times$ с числовой апертурой $NA = 0,7$, TV-камерой и охлаждаемым (-70°C) CCD-детектором. Для возбуждения КР-спектров использовались лазерные излучения с длинами волн 473, 532 и 632 нм. При регистрации КР-спектров в спектрометре применяли дифракционную решетку с плотностью 600 штр./мм. Измерения КР-спектров образцов проводили в режиме накопления сигнала при комнатной температуре.

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ (Брунауэра—Эммета—Теллера) по данным измерений низкотемпературной адсорбции молекул азота (77 К) при помощи прибора СОРБИ-MS (ЗАО «Мета», г. Новосибирск), снабженного стандартным образцом ГСО 7912-2001 ($S_{\text{уд}} = 98,42$ м²/г), разработанным в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск). Плотность нанопорошков алмазов оценивали пикнометрическим методом.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены основные физические характеристики исходных нанопорошков ПНА и ДНА. Пикнометрические плотности обоих нанопорошков значительно ниже теоретической плотности алмаза (3,5154 г/см³) и плотности массивных природных кристаллов алмаза, которая, как известно, колеблется в интервале 3,30—3,60 г/см³ в зависимости от содержания в них примесей [25].

В дневном свете сухой нанопорошок ПНА в исходном состоянии имеет светло-серый цвет (рис. 1, а), тогда как в результате отжига на воздухе

Таблица 1. Основные физические характеристики алмазных нанопорошков

Table 1. Main physical characteristics of diamond nanopowders

Порошок	Размер, нм (РФА)	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Несгораемый остаток, %
ПНА	19,88 ± 3,0	3,05	32,98 ± 2,0	0,95
ДНА	4,98 ± 0,74	2,95	339,5 ± 20	1,1

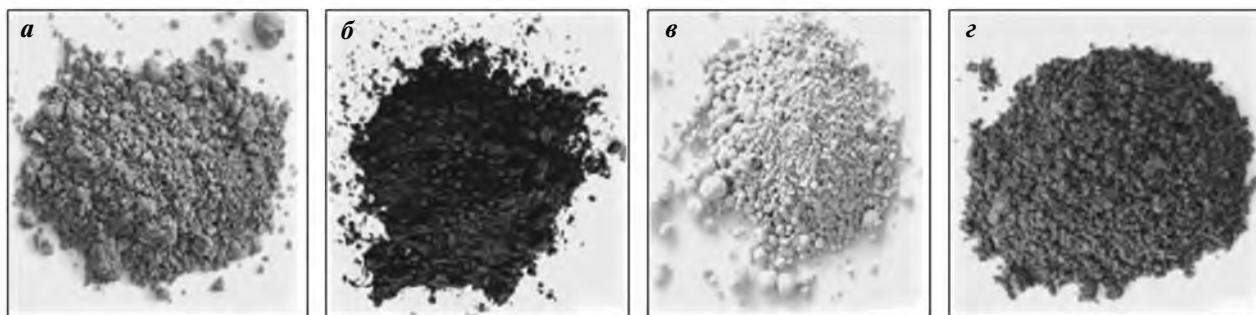


Рис. 1. Фотографии образцов нанопорошков ПНА и ДНА в исходном состоянии (*а, б*) и после отжига на воздухе в течение 5 ч при температуре 550 °С (*в, г*)

Fig. 1. The photographs of samples of PND and DND nanopowders in the initial state (*a, b*) and after annealing in air for 5 h at a temperature of 550 °C (*v, z*)

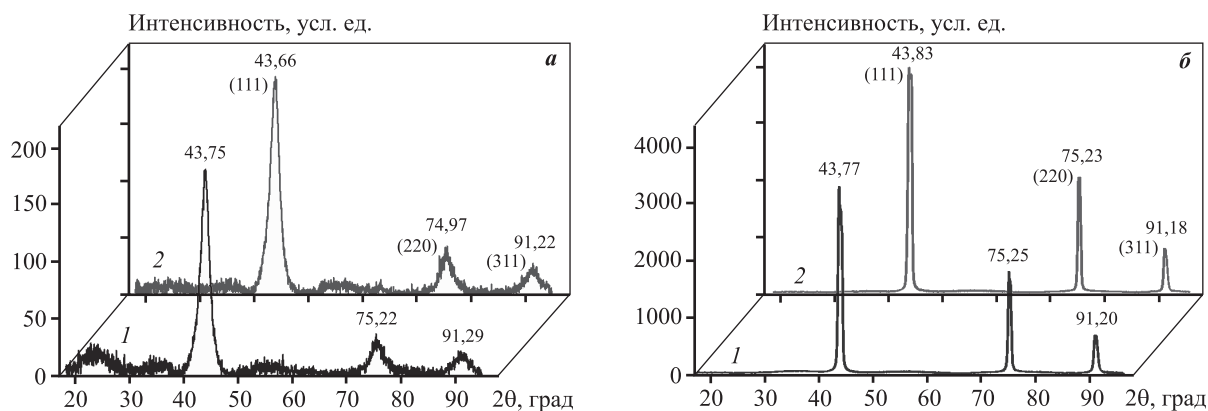


Рис. 2. Рентгеновские дифракционные спектры нанопорошков ДНА (*а*) и ПНА (*б*) до отжига (*1*) и после отжига на воздухе при температуре 550 °С (*2*)

Fig. 2. X-ray diffraction spectra of DND nanopowders (*a*) and PND nanopowders (*b*) before annealing (*1*) and after annealing in air at a temperature of 550 °C (*2*)

при температуре 550 °С в течение 5 ч цвет образца изменился и стал практически белым, имеющим слегка сероватый оттенок (рис. 1, *в*). Темно-коричневый цвет исходного сухого нанопорошка образца ДНА (рис. 1, *б*) после отжига на воздухе при тех же условиях изменился до светло-серого (рис. 1, *г*).

Рентгеноструктурный фазовый анализ. На дифракционных спектрах в исследуемом интервале углов $2\theta \sim 17\div 96$ град идентифицированы по 3 четких линии, соответствующие дифракции рентгеновского пучка на плоскостях (111), (220) и (311) кристаллической решетки алмазного ядра первичных частиц нанопорошков ПНА и ДНА (рис. 2). Соотношения интенсивностей трех дифракционных пиков $I_{111} : I_{220} : I_{311}$ для всех образцов ПНА и ДНА, в том числе и образцов, подвергнутых сту-

пенчатому нагреву на воздухе, составляют, соответственно, около 100 : 51 : 18 и 100 : 21 : 12.

На спектре исходного образца ДНА (спектр *1* на рис. 2, *а*) в интервале $2\theta \sim 18\div 28$ град наблюдается полоса, обусловленная диффузным рассеянием рентгеновского излучения от образований, не имеющих дальнего порядка. Присутствие в спектре такой полосы обычно связывают с аморфными структурными группами, состоящими в основном из неалмазного углерода и расположенными вокруг алмазного ядра и в пространстве между соседними первичными частицами нанопорошка [21, 26]. На спектре же образца ДНА (спектр *2* на рис. 2, *а*), подвергнутого нагреву на воздухе, такая полоса практически отсутствует, или же при отжиге на воздухе содержание аморфных образований из неалмазного углерода уменьшилось до такого

количества, которое не обнаруживается методом рентгеноструктурного фазового анализа. На рис. 2 также видно, что дифракционные пики образцов обоих нанопорошков уширены, причем у ДНА, по сравнению с ПНА, значительно больше вследствие меньшего размера его кристаллитов. Известно, что вклад в уширение дифракционных линий любого порошка из кристаллических зерен могут вносить микронапряжения 2-го рода в их кристаллах [27]. В ряде работ [3, 5, 28] экспериментально показано, что в случае нанодисперсных частиц алмаза вклад микронапряжений 2-го рода незначителен [28]. Это объясняется тем, что любые микронапряжения в кристаллитах, вызванные тепловым или механическим воздействием, эффективно релаксационно благодаря сочетанию высокого модуля упругости алмаза с наноразмерным масштабом его частиц [6]. В связи с этим основной вклад в уширение линий в дифракционном спектре вносит

малый размер кристаллитов наноалмаза, поэтому при расчете размера области когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$), по сути соответствующего размеру алмазного ядра первичных частиц нанопорошков (без учета их оболочек), нами была использована упрощенная формула $D_{\text{ОКР}} = \lambda / (\beta \cos \theta)$.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что физическое уширение (β) дифракционных линий образцов ДНА (исходного и прошедших термообработку на воздухе), в зависимости от температуры нагрева, в среднем примерно в 3,9 раза превышает уширение линий образцов ПНА. Сравнительный анализ значений углов максимумов дифракционных линий, межплоскостных расстояний и физического уширения для исходных образцов и образцов ПНА и ДНА, подвергнутых отжигу на воздухе, показывает, что термообработка при заданных в эксперименте температурах и длительности нагрева не оказывает влияние на

Таблица 2. Значения температуры нагрева (t), углов максимума дифракционных линий (2θ), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), физического уширения (β) и размера областей когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$) образцов нанопорошков ПНА и ДНА до и после ступенчатой термообработки на воздухе

Table 2. The values of heating temperature (t), angles of maximum of diffraction lines (2θ), interplanar distances (d_{hkl}), physical broadening (β) and the size of coherent scattering regions (D_{CSR}) samples of PND and DND nanopowders before and after the staged heat treatment in air

$t, ^\circ\text{C}$	Индекс Миллера	ПНА				ДНА			
		2θ , град	d_{hkl} , Å	β , град	$D_{\text{ОКР}}$, нм	2θ , град	d_{hkl} , Å	β , град	$D_{\text{ОКР}}$, нм
Исх.	(111)	43,77	2,067	0,66	14,08	43,75	2,068	2,23	4,16
	(220)	75,25	1,262	0,43	25,48	75,22	1,263	2,00	5,44
	(311)	91,20	1,079	0,61	20,08	91,29	1,078	2,30	5,36
200	(111)	43,79	2,066	0,60	15,49	43,82	2,065	2,26	4,11
	(220)	75,26	1,262	0,43	25,41	75,25	1,262	1,99	5,47
	(311)	91,22	1,078	0,65	18,96	90,94	1,081	2,30	5,34
300	(111)	43,78	2,067	0,55	16,92	43,68	2,071	2,14	4,34
	(220)	75,23	1,262	0,48	22,74	75,34	1,261	2,14	5,10
	(311)	91,21	1,078	0,61	20,33	91,00	1,080	2,20	5,59
400	(111)	43,80	2,066	0,65	14,20	43,68	2,071	2,18	4,25
	(220)	75,24	1,262	0,43	25,34	75,20	1,263	2,05	5,31
	(311)	91,20	1,078	0,60	20,68	91,50	1,076	2,10	5,88
500	(111)	43,79	2,066	0,64	14,42	43,57	2,076	2,12	4,38
	(220)	75,25	1,262	0,43	25,34	74,91	1,267	2,10	5,17
	(311)	91,17	1,079	0,60	20,68	91,13	1,079	2,04	6,05
550	(111)	43,83	2,065	0,65	14,23	43,66	2,072	2,11	4,40
	(220)	75,23	1,262	0,42	25,91	74,97	1,266	1,98	5,49
	(311)	91,18	1,079	0,60	20,50	91,22	1,078	2,09	5,90

структурное состояние первичных частиц нанопорошков как ДНА, так и ПНА.

Элементный состав и химическое состояние образцов. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов ДНА и ПНА до нагрева и после отжига на воздухе при температуре 550 °C позволяют получить общую информацию о химическом составе образцов нанопорошков и наличии в них примесей или загрязнений (рис. 3).

Следует заметить, что метод РФЭС применительно к исследуемым образцам нанопорошков предоставляет информацию не только от поверхности их первичных частиц, но и от всего их объема или его значительной части, поскольку длина свободного пробега электронов ($\lambda \sim 3$ нм) сопоставима или незначительно меньше среднего размера исследуемых первичных частиц нанопорошков ДНА и ПНА.

С учетом того, что в РФЭС около 95 % информативного сигнала идет с глубины 3λ , то для углерода глубина анализа составляет $\sim 9\div 10$ нм. На рис. 3, а видно, что в спектрах исходных образцов обоих нанопорошков присутствуют линии, характерные для углерода (C1s и C KVV) и кислорода (O1s и O KLL). Кроме того, в спектре образца ДНА имеется линия азота (N1s), а спектр образца ПНА содержит дополнительные низкоинтенсивные пики (практически на уровне шумов) титана и натрия. Других элементов во всех образцах нанопорошков в рамках чувствительности метода РФЭС не обнаружено. Фотоэлектронные спектры образцов ДНА и ПНА, прошедших термообработку на воздухе при температуре 550 °C (рис. 3, б), содержат те же линии, что и соответствующие исходные образцы. В табл. 3 приведены

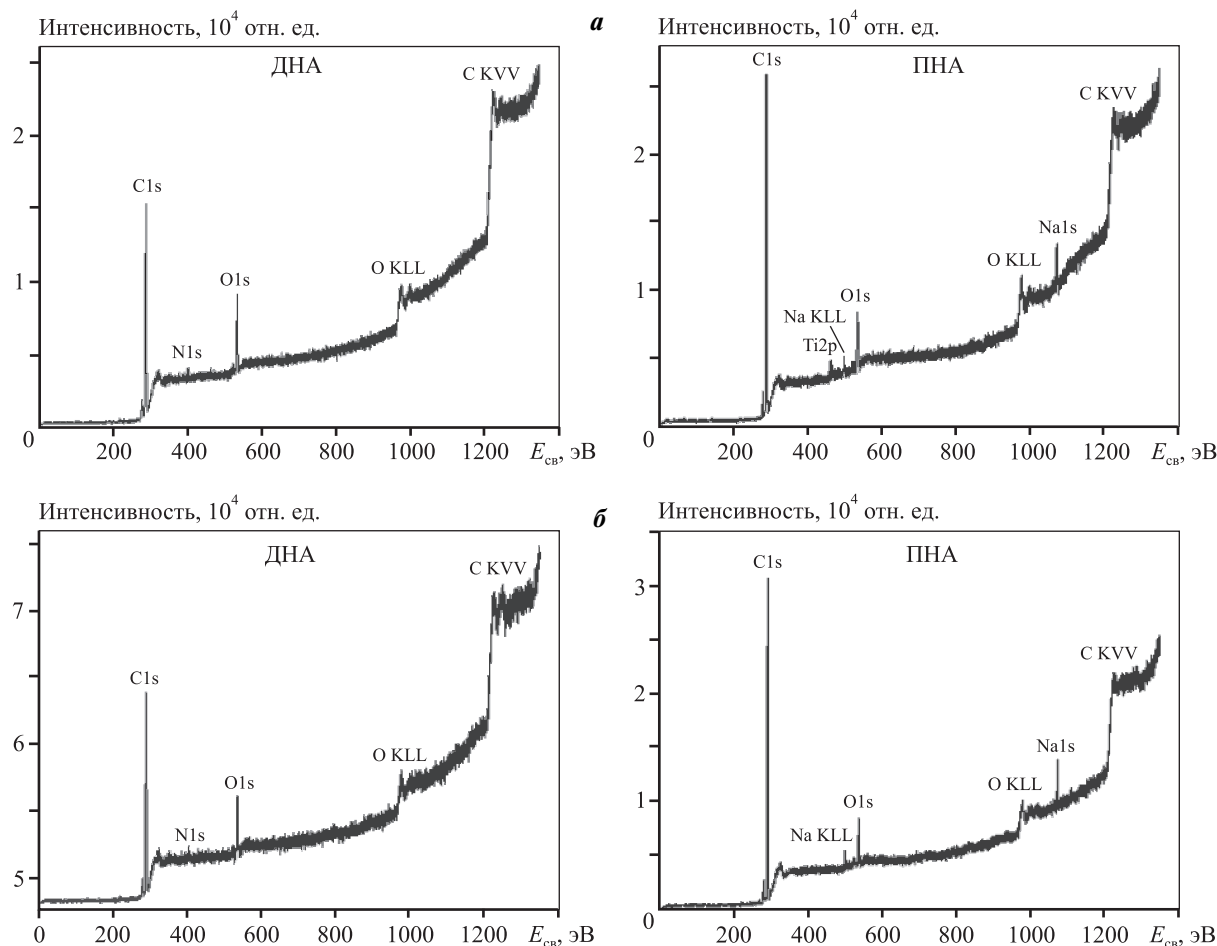


Рис. 3. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов ДНА и ПНА до нагрева (а) и после отжига на воздухе при температуре 550 °C (б)

Fig. 3. The panoramic X-ray photoelectron spectra of DND and PND samples before heating (a) and after annealing in air at a temperature of 550 °C (b)

Таблица 3. Относительное содержание элементов в образцах ПНА и ДНА и их атомные соотношения

Table 3. The relative content of elements in PND and DND samples and their atomic ratios

$t, ^\circ\text{C}$	ПНА					ДНА				
	C	O	N	O/C	N/C	C	O	N	O/C	N/C
Исх.	90,6	9,4	—	0,10	—	89,4	9,1	1,5	0,10	0,02
400	90,8	9,2	—	0,10	—	89,0	9,5	1,5	0,11	0,02
500	91,2	8,8	—	0,10	—	89,4	9,0	1,6	0,10	0,02
550	90,8	9,2	—	0,10	—	90,6	7,8	1,6	0,19	0,02

результаты измерений относительного содержания основных элементов (C, O и N), а также отношение их атомных концентраций в образцах нанопорошков ДНА и ПНА.

Относительное содержание элементов в образцах нанопорошков и их атомные отношения определялись по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [24].

Как следует из табл. 3, соотношение количества атомов кислорода и атомов углерода для частиц нанопорошков ПНА и ДНА практически не отличается.

Для детального анализа основные линии углерода C1s, кислорода O1s и азота N1s были разложены на отдельные спектральные компоненты с помощью программы «XPSPeak 4.1» [29].

На рис. 4 видно, что линии углерода C1s обоих образцов нанопорошков состоят из отдельных спектральных компонент, указывающих, что в образцах углерод находится в 4-х различных химических состояниях. Анализ значений энергии связи отдельных компонент в спектрах C1s обоих образцов позволяет заключить, что наиболее интенсивные пики со значениями энергии связи $285,3 \pm 0,2$ эВ соответствуют sp^3 -гибридизованному углероду, образующему алмазную кристаллическую решетку [7, 30–33].

Энергии связи пиков $284,1 \pm 0,1$ эВ характерны для атомов углерода в sp^2 -состоянии (графитоподобном) [30–33]. Пики с энергиями связи 286,6 эВ соответствуют атомам углерода в составе гидроксильных и простых эфирных групп (C—OH, C—O—C) [30–33]. Наименее интенсивные линии с энергиями связи $287,9 \pm 0,3$ эВ характеризуют состояния атомов углерода в составе карбоксильных групп (O=C—O, COOH). В табл. 4 приведены относительные вклады каждого состояния атомов

углерода в суммарный спектр C1s и соотношение sp^2/sp^3 для всех измеренных образцов. Из данных табл. 4 следует, что в исходном образце нанопорошка ПНА около 79,2 % атомов углерода от их общего количества находятся в sp^3 -состоянии, ~10,6 % — соответствуют состоянию графитоподобного углерода с sp^2 -гибридизацией, а остальные атомы углерода находятся в составе гидроксильных (или эфирных) (~8,0 %) и карбоксильных (~2,2 %) групп.

В исходном же образце нанопорошка ДНА 33,2 % атомов углерода от их общего количества находятся в графитоподобном состоянии с sp^2 -гибридизацией, атомам углерода в состоянии sp^3 -гибридизации соответствуют ~39,8 %, а остальные атомы углерода пребывают в составе гидроксильных (или эфирных) (~24,8 %) и карбоксильных (~2,2 %) групп. Из табл. 4 также следует, что по мере увеличения температуры (начиная с 400 °C) и времени отжига на воздухе содержание атомов неалмазного углерода с sp^2 -гибридизацией в образцах как ПНА, так и ДНА постепенно уменьшается в результате окисления кислородом воздуха, а доля атомов углерода с sp^3 -гибридизацией увеличивается.

На рис. 5 представлены спектры кислорода O1s образцов нанопорошков, измеренных до их нагрева и после ($t = 550$ °C). Видно, что в спектрах O1s образцов ДНА и ПНА присутствуют различные кислородсодержащие функциональные группы, которые обычно локализуются на поверхности углеродных материалов, в том числе нанопорошков алмаза. Согласно литературным данным, в области значений энергии связи ~531,3–531,5 эВ находятся пики от атомов кислорода в составе карбонильных групп кетонов, альдегидов и хинонов [34–36]. Энергия связи 532,6 эВ характеризует пик кислорода в составе фенольных [34] и гидроксильных групп [35], а также карбонильного кислорода

Таблица 4. Вклад состояний углерода, %, в суммарный спектр C1s в образцах ПНА и ДНА до их отжига и после нагрева на воздухе при разных значениях температуры

Table 4. The contribution of carbon states (%) to the total spectrum of C1s in PND and DND samples before their annealing and after heating in air at different temperatures

$t, ^\circ\text{C}$	ПНА					ДНА				
	sp^2	sp^3	$\text{C-O}, \text{C-O-C}$	COOH	sp^2/sp^3	sp^2	sp^3	$\text{C-O}, \text{C-O-C}$	COOH	sp^2/sp^3
Исх.	10,6	79,2	8,0	2,2	0,13	33,2	39,8	24,8	2,2	0,83
400	10,1	78,9	8,5	2,5	0,13	31,7	38,9	25,1	4,3	0,81
500	8,2	81,5	8,4	1,9	0,10	29,8	42,8	23,2	4,2	0,70
550	7,1	82,1	9,1	1,7	0,09	21,4	46,5	27,8	4,3	0,46

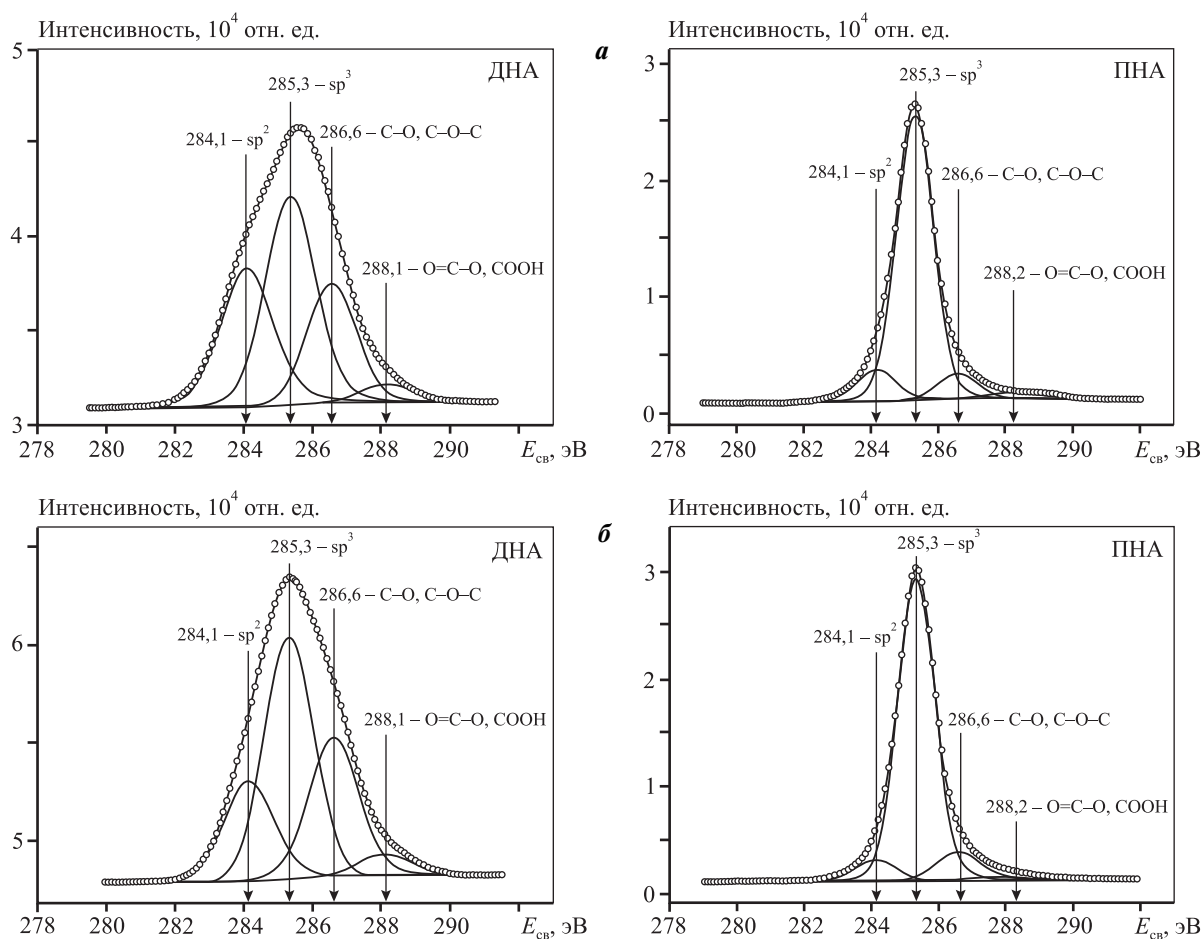


Рис. 4. Спектры углерода C1s образцов ДНА и ПНА до нагрева (а) и после отжига на воздухе при температуре 550 °C (б)

Fig. 4. The spectra of C1s carbon of DND and PND samples before heating (a) and after annealing in air at a temperature of 550 °C (b)

в сложных эфирах и карбоксильных ангидридах [35]. Пики кислорода с энергией связи 533,8 эВ соответствуют некарбонильному атому кислорода в сложных эфирах или ангидридах и карбоксильной

группе [34, 36, 37]. Пики кислорода с энергией связи 530 эВ можно приписать к кислороду в составе неорганических соединений [35]. В табл. 5 приведены относительные вклады разных состояний

Таблица 5. Вклад состояний атомов кислорода, %, в суммарный спектр O1s

Table 5. The contribution of the states of oxygen atoms (%) to the total spectrum of O1s

$t, ^\circ\text{C}$	ПНА				ДНА			
	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C},$ $-\text{C}-\text{OH}$	$-\text{C}=\text{O}$	$-\text{O}-\text{C}=\text{O}$	$\text{NaOH} + \text{TiO}_2$	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C},$ $-\text{C}-\text{OH}$	$-\text{C}=\text{O}$	$-\text{O}-\text{C}=\text{O}$	$\text{NaOH} + \text{TiO}_2$
Исх.	36,7	18,6	14,2	30,5	64,6	27,7	7,7	—
400	46,8	21,6	16,7	14,9	58,6	31,0	10,4	—
500	49,3	21,9	16,6	12,2	57,6	29,4	12,9	—
550	49,9	21,7	21,1	7,3	55,2	27,0	17,8	—

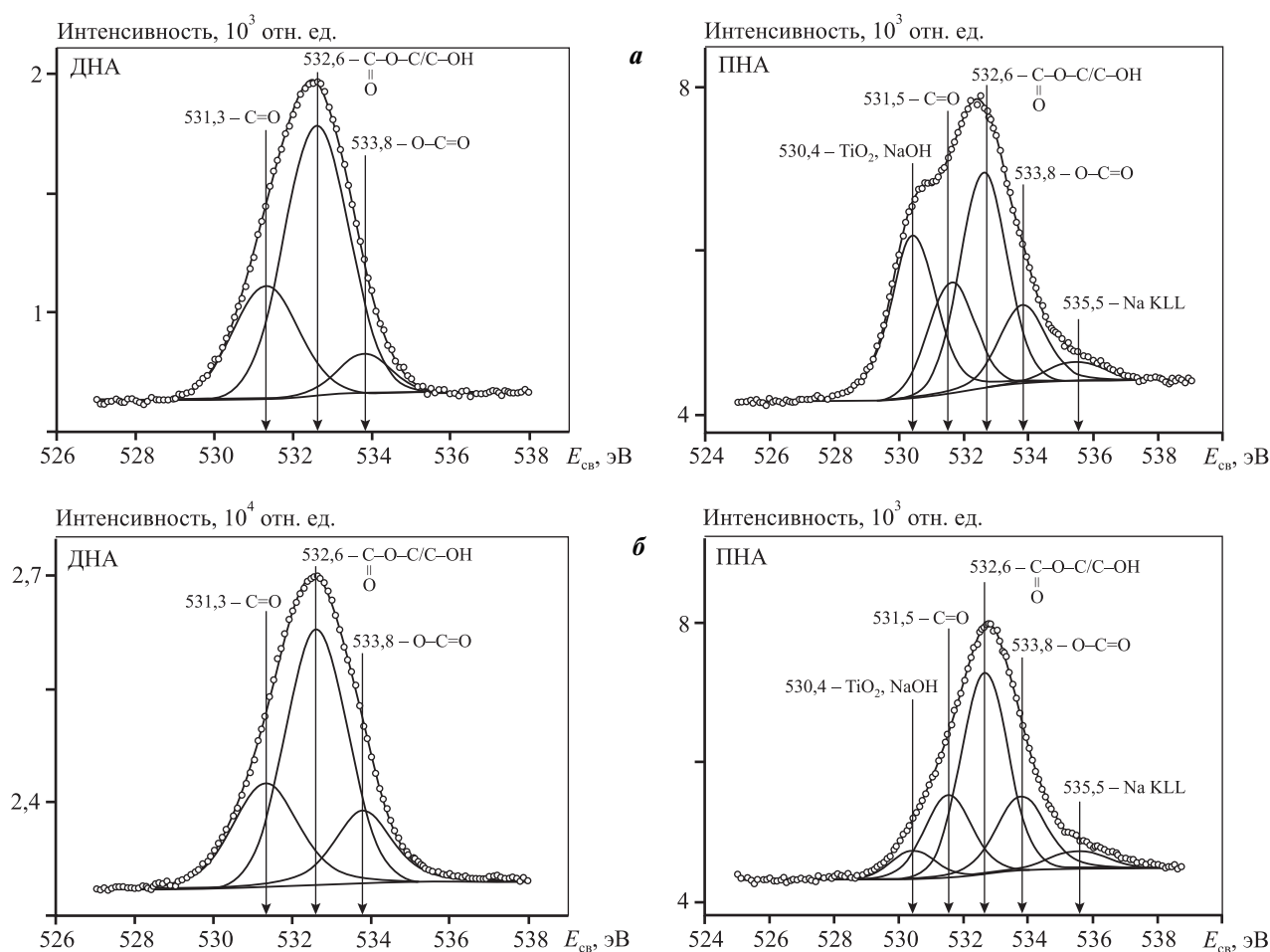


Рис. 5. Спектры кислорода O1s образцов нанопорошков ДНА и ПНА до нагрева (а) и после отжига на воздухе при температуре 550 °С (б)

Fig. 5. The spectra of O1s oxygen of the samples of DND and PND nanopowders before heating (a) and after annealing in air at a temperature of 550 °C (b)

атомов кислорода в суммарный спектр O1s во всех измеренных образцах ПНА и ДНА.

Из табл. 5 следует, что, по сравнению с исходным состоянием, в образцах ПНА, прошедших отжиг на воздухе, заметна тенденция к увеличению

доли атомов кислорода в составе сложноэфирных, карбонильных и карбоксильных функциональных групп. Тогда как в образцах ДНА, прошедших отжиг на воздухе, доля атомов кислорода гидроксильной и карбонильной групп в составе сложно-

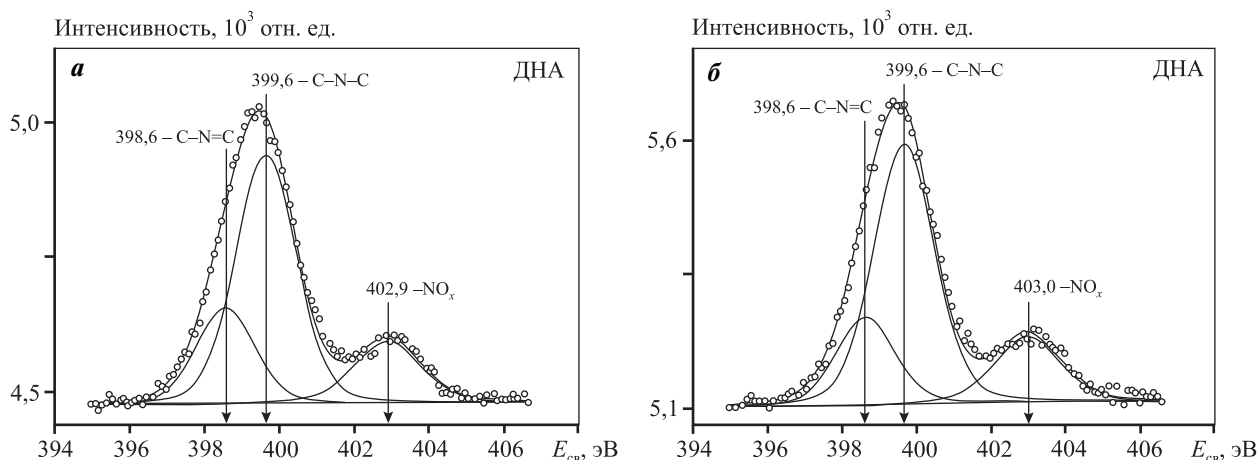


Рис. 6. Остовные линии азота N1s образцов нанопорошка ДНА до нагрева (а) и после отжига на воздухе при температуре 550 °С (б)

Fig. 6. The main lines of N1s nitrogen of the samples of DND nanopowder before heating (a) and after annealing in air at a temperature of 550 °C (б)

Таблица 6. Вклад состояний атомов азота, %, в суммарный спектр N1s в образцах ДНА

Table 6. The contribution of the states of nitrogen atoms (%) to the total spectrum of N1s in DND samples

t, °C	C—N=C	C—N—C	NO _x
Исх.	27,3	55,6	17,1
400	25,2	57,5	17,3
500	22,3	60,4	17,3
550	21,3	61,3	17,4

эфирных, ангидридных и карбоксильных групп несколько снижается по сравнению с исходным образцом. В образцах ДНА после отжига также заметно некоторое повышение доли атомов кислорода некарбонильной группы только в составе карбоксильных, ангидридных и сложноэфирных групп. Анализ значений энергий связи спектральных компонент, представленных в спектре основной линии N1s на рис. 6, позволяет предположить, что азот на поверхности находится в составе следующих функциональных групп: 398,6 эВ — C—N=C и 399,6 эВ — C—N—C. Пик со значением энергии связи $402,8 \pm 0,1$ эВ может принадлежать окисленному азоту (NO_x).

Вклад состояний азота в спектрах N1s изученных образцов представлен в табл. 6. Анализ значений энергий связи спектральных компонент, представленных в спектре N1s, позволяет предположить, что азот на поверхности находится

в составе следующих функциональных групп: 398,6 эВ — C—N=C и 399,6 эВ — C—N—C. Пик со значением энергии связи $402,8 \pm 0,1$ эВ, может принадлежать окисленному азоту (NO_x).

Просвечивающая электронная микроскопия образцов. На рис. 7 показаны изображения структуры первичных частиц образцов нанопорошков ДНА и ПНА в исходных состояниях и после отжига на воздухе при температуре 550 °С. На всех изображениях высокого разрешения четко различаются межплоскостные расстояния кристалликов алмазного ядра первичных частиц нанопорошков. Помимо ядер первичных частиц, как в нанопорошке ДНА, так и в нанопорошке ПНА, четко видны оболочки, состоящие преимущественно из графитоподобного углерода с sp²-гибридизацией и аморфного углерода в sp³-состоянии [4, 7]. Пространство между соседними первичными частицами также заполнено образованиями из неалмазного углерода и фрагментами аморфного углерода с sp³-гибридизацией (см. рис. 7). Сравнительный анализ изображений высокого разрешения первичных частиц ДНА и ПНА, полученных до отжига и после нагрева на воздухе в интервале температур 400—550 °С, указывает на заметное уменьшение неалмазного углерода как на оболочках, опоясывающих ядра первичных частиц, так и в пространстве между соседними первичными частицами.

Таким образом, результаты, полученные путем непосредственного наблюдения с помощью ПЭМ,

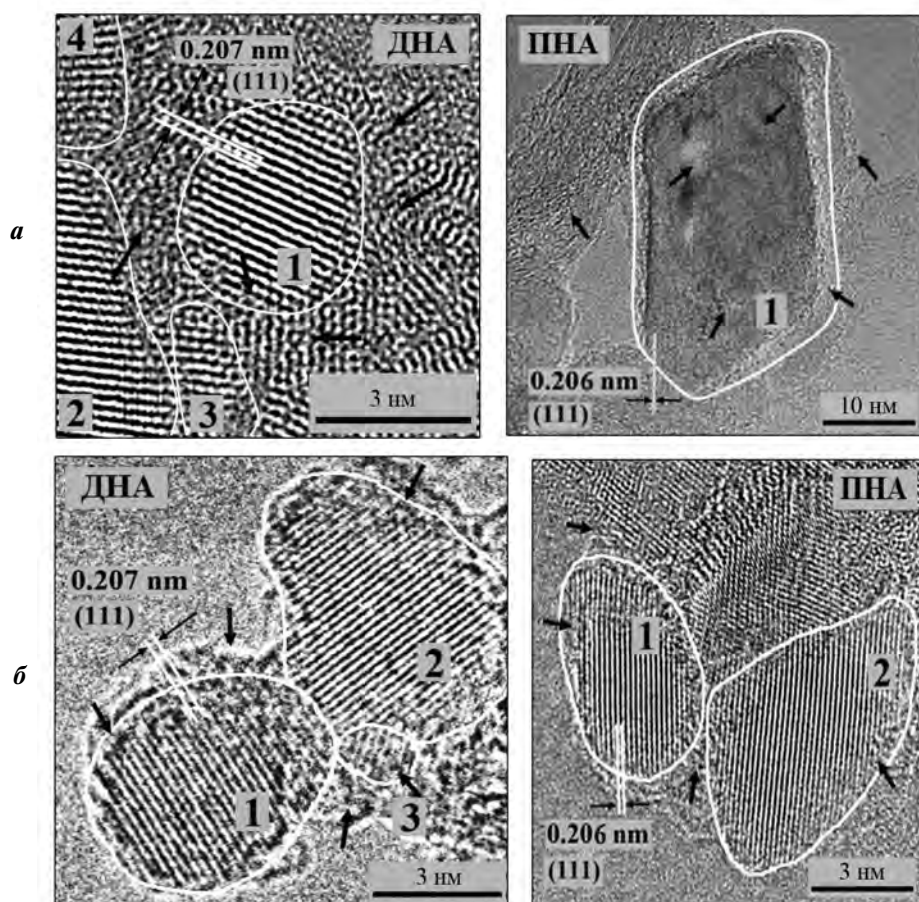


Рис. 7. Изображения высокого разрешения первичных частиц образцов нанопорошков ДНА и ПНА до отжига (*а*) и после нагрева на воздухе при температуре 550 °С (*б*)

Цифрами помечены кристаллические ядра алмаза первичных частиц нанопорошков; стрелками обозначены фрагменты графитоподобных образований из углерода в sp^2 -состоянии и аморфного углерода в sp^3 -состоянии

Fig. 7. The high-resolution images of primary particles of the samples of DND and PND nanopowders before annealing (*a*) and after heating in air at a temperature of 550 °C (*b*)

The numbers indicate the crystalline cores of diamond of primary particles of nanopowders, the arrows indicate the segments of graphite-like formations of carbon in the sp^2 -state and amorphous carbon in the sp^3 -state

качественно согласуются с данными анализа, установленными на основе РФЭС-измерений углерода C1s, показывающими, что при отжиге образцов нанопорошков при температуре выше 400 °С относительное содержание атомов графитоподобного углерода с sp^2 -гибридизацией в результате их окисления кислородом воздуха уменьшается (см. табл. 4). Снижение относительного содержания неалмазного углерода в образцах при их отжиге на воздухе путем окисления просматривается также в спектрах комбинационного рассеяния нанопорошков ПНА и ДНА.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. На рис. 8 показаны нормированные спектры комбинационного рассеяния (КР) нанопорош-

ков ПНА и ДНА в состояниях до отжига и после него (на воздухе при $t = 550$ °С). Видно, что рамановские спектры образцов нанопорошков ПНА и ДНА в исходном состоянии и после отжига значительно различаются. Так, в КР-спектре образца ПНА полоса *D* — низкоупорядоченного углерода в sp^2 -состоянии, из которого на частоте вблизи 1331 см^{-1} выделяется острый пик алмаза, обусловленный колебаниями атомов углерода в sp^3 -состоянии, и полоса *G* графита, занимающая интервал частот $1400\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ с центром 1577 см^{-1} , после отжига заметно уменьшились. В КР-спектре образца ДНА до отжига пик алмаза практически не выделяется на фоне интенсивной широкой *D*-полосы низкоупорядочен-

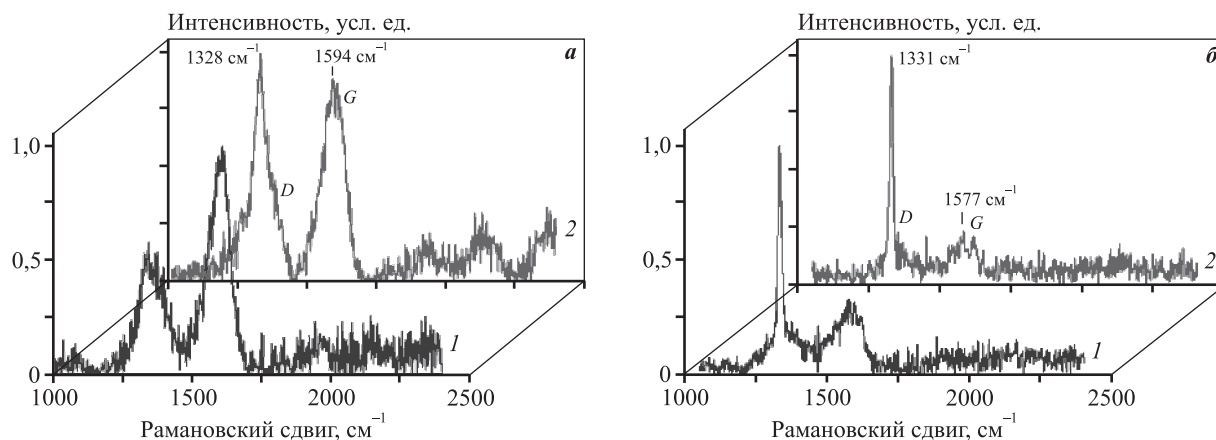


Рис. 8. Спектры КР образцов нанопорошков ПНА (а) и ДНА (б) до отжига (1) и после отжига на воздухе при температуре 550 °С (2)
Спектры скорректированы путем вычитания фона и нормированы на единицу

Fig. 8. The Raman spectra of the samples of PND (a) and DND (b) nanopowders before annealing (1) and after annealing in air at a temperature of 550 °C (2)
The spectra are adjusted by background subtraction and normalized to unity

доченного углерода в sp^2 -состоянии, тогда как после отжига алмазный пик четко проявляется на частоте с центром около 1328 см^{-1} . Эти изменения в КР-спектрах свидетельствуют о том, что в процессе отжига на воздухе доли атомов неалмазного углерода в sp^2 -состоянии в образцах нанопорошков ПНА и ДНА в результате их окисления кислородом воздуха снижаются.

Таким образом, методы РФЭС и спектроскопии КР, а также прямые изображения, полученные с помощью высокоразрешающей ПЭМ, дают согласующиеся между собой результаты, показывающие, что в процессе отжига на воздухе образцов ПНА и ДНА (от температуры 400 °С) происходит селективное удаление структурных образований, состоящих преимущественно из неалмазного углерода в sp^2 -состоянии и аморфного углерода с sp^3 -гибридизацией.

Возвращаясь к рис. 1, где показаны фотоизображения нанопорошков, заметим, что цвет как исходных образцов нанопорошков ДНА и ПНА, так и образцов, отожженных на воздухе при $t = 550\text{ °C}$, хорошо коррелирует с относительным содержанием в них структурных образований из неалмазного углерода в sp^2 - и sp^3 -состояниях. Высокое содержание неалмазного углерода в исходных образцах нанопорошков алмаза придает им оттенки темного цвета. Удаление при отжиге на воздухе структурных образований из неалмазного углерода, располагающихся как на оболочке алмазного ядра,

так и в пространстве между соседними первичными частицами, обуславливает более светлый цвет нанопорошков ПНА и ДНА.

Потери массы образцов нанопорошков ПНА и ДНА после их отжига на воздухе. Из табл. 7 следует, что при температуре отжига 200 °С потери массы образца ПНА составили 0,14 % от ее исходного значения, а у образца ДНА — 4,01 %.

Относительно большие потери массы образца ДНА при нагреве на воздухе по сравнению с образцом ПНА, видимо, обусловлены более высоким значением его удельной поверхности, способной адсорбировать в исходном состоянии больше молекул воды и летучих примесей.

В результате отжига при $t = 300\text{ °C}$ убыли масс образцов ПНА и ДНА от их исходных значений составили соответственно 0,3 и 5,08 %. Потери массы при этой температуре отжига, вероятно, вызваны (помимо удаления молекул адсорбированной воды и летучих соединений) началом выделения и удаления серо- и азотсодержащих соединений — их наличие в исходных образцах связано с химической очисткой исходных нанопорошков с использованием смесей сильных кислот, в состав которых входили H_2SO_4 и HNO_3 [38, 39].

При $t = 400\text{ °C}$ потери масс образцов ПНА и ДНА заметно увеличиваются и составляют соответственно 1,13 и 7,36 %. Заметное повышение убыли массы обусловлено началом процессов окисления и удаления мелких структурных образований, со-

Таблица 7. Потери массы образцов ПНА и ДНА в зависимости от температуры и длительности их отжига на воздухе и основные процессы, протекающие в образцах нанопорошков

Table 7. The weight losses of PND and DND samples depending on the temperature and duration of their annealing in air and the basic processes occurring in nanopowder samples

$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Потеря массы, %		Основные процессы, протекающие в образцах нанопорошков алмаза при отжиге на воздухе
		ПНА	ДНА	
200	1	0,14	4,01	Десорбция и удаление молекул воды и летучих примесей [38–40]
300	2	0,30	5,08	
400	3	1,13	7,36	Окисление наиболее мелких образований из неалмазного sp^2 -углерода и аморфного углерода в sp^3 -состоянии [4, 7, 21–23]
500	5	3,08	14,21	Окисление графитоподобного sp^2 -углерода, аморфного углерода в sp^3 -состоянии, мелких первичных частиц нанопорошков [4, 7, 33]
550	6	5,37	21,09	

стоящих из неалмазного углерода в sp^2 -состоянии и аморфного углерода с sp^3 -гибридизацией [4, 7].

В случае $t = 500$ и 550°C потери масс исходных образцов ПНА и ДНА значительно возрастают. После отжига при температурах 500 и 550°C исходные образцы ПНА потеряли соответственно 3,08 и 5,37 %, а образцы ДНА — 14,21 и 21,09 %. Увеличение потерь массы образцов при этих температурах обусловлено активным окислением и удалением из них неалмазного углерода, на что указывают данные измерений РФЭС и спектров КР, в частности изменение соотношения различных форм углерода sp^2/sp^3 (см. табл. 4).

Заключение

Комплексом современных методов исследовано влияние модифицирования путем отжига на воздухе на морфологию, элементный и фазовый составы, химическое состояние и структуру первичных частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза. Отжиг образцов нанопорошков производился при 5 фиксированных значениях температуры: $200, 300, 400, 500$ и 550°C .

Показано, что термообработка на воздухе при заданных значениях температуры и времени нагрева не оказывает влияние на элементный состав и атомную структуру первичных частиц нанопорошков как ДНА, так и ПНА. Методами РФЭС и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что отжиг на воздухе в интервале температур $400\text{--}550^\circ\text{C}$ приводит к удалению из нанопорошков алмаза атомов аморфного и графитоподобного углерода в sp^2 - и sp^3 -состояниях

путем окисления кислородом воздуха. В исходном нанопорошке ДНА, содержащем около 33,2 % атомов неалмазного углерода от общего количества атомов углерода, после отжига в течение 5 ч при $t = 550^\circ\text{C}$ относительное количество атомов неалмазного углерода в sp^2 -состоянии уменьшилось до ~21,4 %. При этом относительное количество атомов углерода в sp^3 -состоянии (в решетке алмазного ядра) и в составе кислородсодержащих функциональных групп увеличилось соответственно с ~39,8 до ~46,5 % и с ~27 до ~32,1 %. В нанопорошке ПНА, содержащем до отжига около 10,6 % атомов неалмазного углерода в sp^2 -состоянии от общего количества атомов углерода, после отжига при тех же условиях относительное количество атомов углерода в sp^3 -состоянии повысилось с 72,9 до 82,1 %, также незначительно (с 10,2 до 10,8 %) возросла доля атомов углерода в составе кислородсодержащих функциональных групп.

Показано, что в нанопорошках ПНА после отжига на воздухе наблюдается заметное увеличение доли атомов кислорода в составе сложноэфирных, карбонильных и карбоксильных функциональных групп по сравнению с его содержанием в исходном образце. Тогда как в образцах ДНА, прошедших отжиг на воздухе, доля атомов кислорода гидроксильной и карбонильной групп в составе сложноэфирных, ангидридных и карбоксильных групп несколько снижается по сравнению с исходным образцом. Кроме того, в образцах ДНА после отжига зафиксировано некоторое повышение доли атомов кислорода некарбонильной группы только в составе карбоксильных, ангидридных и сложноэфирных групп.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания по проекту FSRG-2020-0017.

Acknowledgments: The research was performed with the financial support from the Ministry of Education and Science of Russia within the frames of State Assignment for Project FSRG-2020-0017.

Литература/References

1. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. *Успехи химии*. 2001. Т. 70. No. 7. С. 687—708.
Dolmatov V.Y. Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications. *Russ. Chem. Rev.* 2001. Vol. 70. No. 7. P. 607—626. DOI: 10.1070/RC2001v070n07ABEH000665.
2. Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Волошин М.Н. Детонационные алмазы в Украине. *Физика тв. тела*. 2004. Т. 46. No. 4. С. 585—590.
Novikov N.V., Bogatyreva G.P., Voloshin M.N. Detonation diamond in Ukraine. *Phys. Solid State*. 2004. Vol. 46. No. 4. P. 600—605. DOI: 10.1134/1.1711432.
3. Верещачин А.Л. Структура и реакционная способность детонационных алмазов. *Юж.-сиб. науч. вестн.* 2017. Т. 18. No. 2. С. 24—30. <http://s-sibsb.ru/issues/51-2017-issues/issue-18/200-5>.
Vereshchagin A.L. Structure and reactivity of detonation diamonds. *Yuzhno-sibirskii nauchnyi vestnik*. 2017. Vol. 18. No. 2. P. 24—30 (In Russ.).
4. Osswald S., Yuchin G., Mochalin V., Kucheyev S.O., Gogotsi Y. Control of sp^2/sp^3 carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. No. 35. P. 11635—11642. DOI: 10.1021/ja063303n.
5. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.И., Черков А.Г. Атомная структура нанокристаллов детонационного алмаза. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения*. 2012. Т. 9. No. 4. С. 521—526.
Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.I., Cherkov A.G. Atomic structure of detonation diamond nanocrystals. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2012. Vol. 9. No. 4. P. 521—526 (In Russ.).
6. Шарин П.П., Сивцева А.В., Яковлева С.П., Копырин М.М., Кузьмин С.А., Попов В.И., Никифоров Л.А. Сравнение морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2019. No. 4. С. 55—67.
Sharin P.P., Sivtseva A.V., Yakovleva S.P., Kopyrin M.M., Kuz'min S.A., Popov V.I., Nikiforov L.A. Comparison of morphological and structural characteristics of nanopowder particles fabricated by grinding natural diamond and detonation synthesis. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 4. P. 456—465. DOI: 10.3103/S1067821220040100.
7. Stehlik S., Varga M., Ledinsky M., Jirasek V., Artemenko A., Kozak H., Ondic L., Skakalova V., Argentero G., Pennycook T., Meyer J.C., Fejfar A., Kromka A., Rezek B. Size and purity control of HPHT nanodiamonds down to 1 nm. *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119. No. 49. P. 27708—27720. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05259.
8. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В., Богданов Д.Г. Примесная подсистема детонационного алмаза. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения*. 2013. Т. 10. No. 4. С. 487—492.
Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.V., Bogdanov D.G. Impurity detonation nanodiamond subsystem. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2013. Vol. 10. No. 4. P. 487—492 (In Russ.).
9. Sharin P.P., Sivtseva A.V., Popov V.I. X-rays photoelectron spectroscopy of nanodiamonds obtained by grinding and denotation synthesis. *Tech. Phys.* 2021. Vol. 66. No. 2. P. 275—279. DOI: 10.1134/S1063784221020183.
10. Yongwei Zhu, Zhijing Feng, Baichun Wang, Xianyang Xu. Dispersion of nanodiamond and ultra-fine polishing of quartz wafer. *China Particuology*. 2004. Vol. 2. No. 4. P. 153—156. DOI: 10.1016/S1672-2515(07)60046-3.
11. Hirata A., Igarashi M., Kaito T. Study on solid lubricant properties of carbon onion produced by heat treatment of diamond cluster or particles. *Tribol. Int.* 2004. Vol. 39. P. 899—905. DOI:10.1016/j.triboint.2004.07.006.
12. Zhao X., Wang T., Li Y., Huang L., Handschuh-Wang S. Polydimethylsiloxane/nanodiamond composite sponge for enhanced mechanical or wettability performance. *Polymers*. 2019. Vol. 11. No. 6. P. 948—960. DOI: 10.3390/polym11060948.
13. Afandi A., Howkins A., Boyd I., Jackman R. Nanodiamonds for device applications: An investigation of the properties of boron-doped detonation nanodiamonds. *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. No. 1. P. 1—10. DOI: 10.1038/s41598-018-21670-w.
14. Hsu S.-H., Kang W.P., Davidson J.L., Huang J.H., Kerns D.V. Jr. Nanodiamond vacuum field emission integrated differential amplifier. *IEEE Trans. Electron Devices*. 2013. Vol. 60. No. 1. P. 487—493. DOI: 10.1109/TED.2012.2228485.
15. Тверитинова Е.А., Житнев Ю.Н., Кулакова И.И., Маслаков К.И., Нестерова Е.А., Харланов А.Н., Иванов А.С., Савилов С.В., Лунин В.В. Влияние структуры и свойств поверхности на каталитическую активность нано-

- алмаза в конверсии 1,2-дихлорэтана. *Журн. физ. химии*. 2015. Т. 89. No. 4. С. 680—687.
- Tveritinova E.A., Zhitnev Yu.N., Kulakova I.I., Maslakov K.I., Nesterova E.A., Kharlanov A.N., Ivanov A.S., Savilov S.V., Lunin V.V. Effect of structure and surface properties on the catalytic activity of nanodiamond in the conversion of 1,2-dichloroethane. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. Vol. 89. No. 4. P. 680—687. DOI: 10.1134/S0036024415040251.
16. Lin Y., Sun X., Su D., Centi G., Perathoner S. Catalysis by hybrid sp^2/sp^3 nanodiamonds and their role in the design of advanced nanocarbon materials. *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. No. 22. P. 8438—8473. DOI: 10.1039/C8CS00684A.
 17. Яковлев Р.Ю., Соломатин А.С., Леонидов Н.Б., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Детонационный наноалмаз — перспективный носитель для создания систем доставки лекарственных веществ. *Рос. хим. журн.* 2012. Т. 56. No. 3—4. С. 114—125.
Yakovlev R.Yu., Solomatin A.S., Leonidov N.B., Kulakova I.I., Lisichkin G.V. Detonation nanodiamond — a perspective carrier for drug delivery systems. *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. No. 2. P. 379—390. DOI: 10.1134/S1070363214020406.
 18. Huang H., Pierstorff E., Ho D., Osawa E. Active nanodiamond hydrogels for chemotherapeutic delivery. *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. No. 11. P. 3305—3314. <https://doi.org/10.1021/nl071521o>.
 19. Schrand A.M., Dai L., Schlager J.J., Hussain S.M., Osawa E. Differential biocompatibility of carbon nanotubes and nanodiamonds. *Diam. Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. No. 12. P. 2118—2123. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.07.020>.
 20. Tsai L.-W., Lin Y.-C., Perevedentseva E., Lugovtsov A., Priezhev A., Cheng C.-L. Nanodiamonds for medical applications: interaction with blood in vitro and in vivo. *Int. J. Mol. Sci.* 2016. Vol. 17. No. 7. P. 1111 (17). DOI: 10.3390/ijms17071111.
 21. Денисов С.А., Дзидзигури Э.Л., Спицын Б.В., Соколина Г.А., Болдырев Н.Ю. Очистка и модификация продукта детонационного синтеза алмаза. *Уч. записки Петрозав. гос. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*. 2011. No. 2. С. 89—98.
Denisov S.A., Dzidziguri E.L., Spitsyn B.V., Sokolina G.A., Boldyrev N.Y. Purification and modification of the product of detonation synthesis of diamond. *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gos. un-ta. Ser. Fiziko-matematicheskie nauki*. 2011. No. 2. P. 89—98 (In Russ.).
 22. Чиганов А.С. Селективное ингибирование окисления наноалмазов в технологии очистки. *Физика тв. тела*. 2004. Т. 46. No. 4. С. 605—606.
Chiganov A.S. Selective inhibition of the oxidation of nanodiamonds for their cleaning. *Phys. Solid State*. 2004. Vol. 46. No. 4. P. 620—621. <https://doi.org/10.1134/1.1711436>.
 23. Korepanov V.I., Hamaguchi H., Osawa E., Ermolenkov V., Lednev I., Etzold B., Levinson O., Zousman B., Eprella C.P., Chang H.-C. Carbon structure in nanodiamonds elucidated from Raman spectroscopy. *Carbon*. 2017. No. 121. P. 322—329. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.012>.
 24. Scofield J.H. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976. Vol. 8. No. 2. P. 129—137. DOI: 10.1016/0368-2048(76)80015-1.
 25. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. 2-е изд. М.: Наука, 1984.
Orlov Yu.L. Diamond mineralogy. Moscow: Nauka, 1984 (In Russ.).
 26. Гурин В.А., Габелков С.В., Полтавцев Н.С., Гурин И.В., Фурсов С.Г. Кристаллическая структура пирогرافита и каталитически осажденного углерода. *Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение*. 2006. Т. 89. No. 4. С. 195—199.
Gurin V.A., Gabelkov S.V., Poltavtsev N.S., Gurin I.V., Fursov S.G. Crystal structure of pyrographite and catalytically deposited carbon. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Fizika radiatsionnykh povrezhdenii i radiatsionnoe materialovedenie*. 2006. Vol. 89. No. 4. P. 195—199 (In Russ.).
 27. Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.В. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2005. https://study.urfu.ru/Aid/Publication/328/1/Shtolts_Medvedev_Kurbatov.pdf
Shtols A.K., Medvedev A.I., Kurbatov L.V. X-ray analysis of microstresses and sizes of coherent scattering regions in polycrystalline materials. Ekaterinburg: UGTU—UPI, 2005 (In Russ.).
 28. Андреев В.Д., Созин Ю.И. Структура ультрадисперсных алмазов. *Физика тв. тела*. 1999. Т. 41. No. 10. С. 1890—1892.
Andreev V.D., Sozin Y.I. Structure of ultradisperse diamonds. *Phys. Solid State*. 1999. Vol. 41. No. 10. P. 1736—1739. <https://doi.org/10.1134/1.1131077>.
 29. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1>.
 30. Алексенский А.Е., Осипов В.Ю., Вуль А.Я., Бер Б.Я., Смирнов А.Б. Оптические свойства слоев наноалмазов. *Физика тв. тела*. 2001. Т. 43. No. 1. С. 140—145.
Aleksenskii A.E., Osipov V.Y., Vul' A.Y., Ber B.Y., Smirnov A.B. Optical properties of nanodiamond layers.

- Phys. Solid State*. 2001. Vol. 43. No. 1. P. 145—150. DOI: 10.1134/1.1340200.
31. Fang C., Zhang Yu., Shen W., Sun Sh., Zhang Zh., Xue L., Jia X. Synthesis and characterization of HPHT large single-crystal diamonds under the simultaneous influence of oxygen and hydrogen. *Cryst. Eng. Comm.* 2017. Vol. 19. No. 38. P. 5727—5734. DOI: 10.1039/C7CE01349C.
32. Qi M., Xiao J., Cheng Y., Wang Zh., Jiang A., Guo Y., Tao Z. Effect of various nitrogen flow ratios on the optical properties of (Hf : N)—DLC films prepared by reactive magnetron sputtering. *AIP Adv.* 2017. Vol. 7. No. 8. P. 085012. DOI: 10.1063/1.4993631.
33. Швидченко А.В., Жуков А.Н., Дидейкин А.Т., Байдакова М.В., Шестаков М.С., Шнитов В.В., Вуль А.Я. Электрические свойства поверхности монокристаллических частиц детонационного наноалмаза, полученных отжигом агломератов в атмосфере воздуха. *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. No. 2. С. 218—224. DOI: 10.7868/S0023291216020142.
Shvidchenko A.V., Zhukov A.N., Dideikin A.T., Baidakova M.V., Shestakov M.S., Shnitov V.V., Vul' A.Ya. Electrical properties of the surface of single-crystal particles of detonation nanodiamond obtained by annealing agglomerates in air. *Kolloidnyi Zhurnal*. 2016. Vol. 78. No. 2. P. 218—224 (In Russ.).
34. Araújo M.P., Soares O.S.G.P., Fernandes A.J.S., Pereira M.F.R., Freire C. Tuning the surface chemistry of graphene flakes: new strategies for selective oxidation. *RSC Adv.* 2017. No. 7. P. 14290. DOI: 10.1039/c6ra28868e.
35. Li H., Xu T., Wang C., Chen J., Zhou H., Liu H. Effect of relative humidity on the tribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films in a nitrogen environment. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. Vol. 38. P. 62—69. DOI: 10.1088/0022-3727/38/1/011.
36. Полянская Е.М., Таран О.П. Исследование функциональных групп на поверхности окисленного углеродного материала Сибунит методами кислотно-основного титрованияи РФЭС. *Вестн. Томск. гос. ун-та. Химия*. 2017. No. 10. С. 6—26. DOI: 10.17223/24135542/10/1.
Polyanskaya E.M., Taran O.P. Study of functional groups on the surface of the oxidized carbon material Sibunit by acid-base titration and XPS. *Vestnik Tomskogo gos. un-ta. Khimiya*. 2017. No. 10. P. 6—26 (In Russ.).
37. Rey A., Faraldos M., Bahamonde A., Casas J.A., Zazo J.A., Rodríguez J.J. Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47. No. 21. P. 8166—8174. DOI: 10.1021/ie800538t.
38. Богданов Д.Г., Макаров С.В., Плотноков В.А. Десорбция примесей при нагреве детонационного наноалмаза. *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38. No. 4. С. 89—95.
Bogdanov D.G., Makarov S.V., Plotnikov V.A. Thermo-desorption of impurities from detonation nanodiamond. *Tech. Phys. Lett.* 2012. Vol. 38. No. 4. P. 199—202. <https://doi.org/10.1134/S1063785012020198>.
39. Плотноков В.А., Богданов Д.Г., Макаров С.В., Богданов А.С. Сорбционные и десорбционные свойства детонационного наноалмаза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. No. 9. С. 27—32. DOI: 10.6060/tcct.2017609.1y.
Plotnikov V.A., Bogdanov D.G., Makarov S.V., Bogdanov A.S. Sorption and desorption properties of detonation nanodiamond. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2017. Vol. 60. No. 9. P. 27—32 (In Russ.).
40. Кощеев А.П., Горохов П.В., Громов М.Д., Перов А.А., Отт У. Химия поверхности модифицированных детонационных наноалмазов различных типов. *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. No. 10. С. 1908—1914.
Koshcheev A.P., Gorokhova P.V., Gromova M.D., Perova A.A., Ott U. The chemistry of the surface of modified detonation nanodiamonds of different types. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2008. Vol. 82. No. 10. P. 1708—1714. DOI: 10.1134/S0036024408100129.