

Нанохимия. Задача 2.
Наноалмаз детонационного синтеза.

Условие

Наноалмаз детонационного синтеза (НДС) – это новый углеродный материал. Его получают при взрыве тринитротолуола или гексагена в бескислородной атмосфере. Структурная единица НДС – первичный кристалл алмаза диаметром 4-5 нм.

- 1) Оцените количество атомов углерода в первичной частице.
- 2) Многие химические и физические свойства материала определяются атомами поверхностного слоя. Его толщина – около 0.5 нм. Какая доля (%) атомов углерода находится в поверхностном слое первичной частицы НДС? Предложите формулу для оценки доли поверхностных атомов в частицах любого диаметра.
- 3) Известно, что размер первичного кристалла НДС – величина постоянная. Она хорошо воспроизводится в опытах различных исследователей. С чем это связано? Предложите качественную модель образования первичного кристалла НДС при взрывах, объясняющую постоянство размера. Какова роль термодинамических и кинетических факторов в этом процессе?
- 4) Известно, что при температурах выше 1800К и нормальном давлении происходит графитизация НДС. Термодинамические или кинетические причины определяют возможность подобного перехода? *Обычный алмаз не превращается в обычный графит при тех же условиях. Почему?*
- 5) Строение первичной частицы НДС остается предметом дискуссии. *Из чего состоит оболочка частицы? Есть ли там графит, или это алмаз с меньшей степенью упорядоченности?*
Назовите три экспериментальных метода, которые могут дать ответы на эти вопросы. Опишите экспериментальные результаты, которые могут быть получены.

Решение.

- 1) Диаметр первичной частицы наноалмаза составляет 4.5 нм. Плотность алмаза 3.52 г/см³. Следовательно

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 = 47.7 \text{ nm}^3; \quad n = \frac{d \times V \times N_A}{12} = 8435 \approx 10000 \text{ атомов.}$$

Участники Олимпиады предложили несколько способов оценки n . Для расчета использовались объём элементарной ячейки алмаза, коэффициент упаковки решетки и объём атома углерода, среднее расстояние С-С в решетке. Всякое разумное рассуждение приводит к $n = 8000-15000$. Такие цифры считались правильным ответом.

2) Формула для оценки количества атомов в поверхностном слое

$$\frac{d \times V}{d \times V_0} = \left(\frac{R^3 - r^3}{R^3} \right) = \left(1 - \frac{r^3}{R^3} \right) = \left(1 - \frac{(R-k)^3}{R^3} \right) = \left(1 - \left(1 - \frac{k}{R} \right)^3 \right)$$

Если $k = 0.5 \text{ нм}$ и $R = 2.25 \text{ нм}$, доля атомов в поверхностном слое

составляет 53%. Некоторые авторы предлагали формулу $\frac{3k}{R}$, добавляя

условие $k \ll R$. Эта формула даёт завышенную оценку и в нашем случае не годится.

3) Во время взрыва на короткое и строго определенное время достигаются температура и давление, при которых энергия Гиббса алмаза меньше, чем энергия Гиббса графита. Возникают термодинамические условия, допускающие образование алмаза. Рост кристалла алмаза происходит с определенной скоростью, и это является кинетическим фактором. В результате размер кристалла определяется произведением скорости роста (кинетический фактор!) на время, в течение которого рост возможен. Возможное время роста определяется термодинамическими причинами.

Некоторые участники Олимпиады указывали на то, что химический потенциал наноалмаза ниже химического потенциала алмаза в объёмной фазе, и возможно, при детонационном синтезе выполняются неравенства

$$\mu(\text{алмаз, нм}) < \mu(\text{графит, нм}) < \mu(\text{графит, макро}) < \mu(\text{алмаз, макро})$$

Пока алмаз имеет наноразмеры, он является фазой с минимальной энергией Гиббса. По мере роста объёма, графит и алмаз меняются местами, т.е. энергия Гиббса объёмной фазы графита ниже, чем у алмаза. За счёт этого рост алмазного кристалла прекращается.

Такое рассуждение подходит для CVD синтеза, но для детонационного синтеза не годится. Считается, что этот синтез происходит в области $p - T$ диаграммы, где равновесной фазой является алмаз. Если бы температура и давление, возникающие в момент взрыва, держались дольше, размер алмазного кристалла продолжал бы увеличиваться.

4) При указанных температурах и давлениях графит устойчивее алмаза. Его химический потенциал ниже, и это термодинамическое условие делает графитизацию возможной. Отсутствие графитизации может быть объяснено только низкой скоростью этого процесса, т.е. кинетическими причинами. В случае наночастиц из наноалмаза образуется не обычный графит, а графитовые луковички (изогнутые графитовые листы), фрагменты нанотрубок. Энергии Гиббса всех этих форм неизвестны. Однако, ответ на вопрос не меняется.

Возможность графитизации объясняется термодинамическими причинами. Обычный алмаз должен превращаться в графит при температурах выше 1800К

- 5) В поверхностном слое первичной частицы наноалмаза возможно присутствие (sp^2) углерода. Это графит или элементы фуллереновых структур. Вопрос состоит в том, какими методами можно отличить углерод (sp^2) от углерода (sp^3)?

В литературе есть примеры использования трех методов.

Это ЯМР C^{13} , КР (Рамановские спектры) и рентгенофазовый анализ.

В ЯМР C^{13} MAS спектре алмазный углерод (sp^3) даёт линию 37 ppm.

Углерод графита (sp^2) даёт линию в районе 124-130 ppm. Речь идёт о твердых образцах, поэтому «вращение под магическим углом» (MAS) обязательно!

В КР спектрах (возбуждающий сигнал 325 нм) характерны линии 1600 см^{-1} и 1320 см^{-1} . Первая линия указывает на присутствие графита (sp^2), вторая - алмаза (sp^3).

Рентгенофазовый анализ проводится методом WAXS (wide-angle x-ray scattering). При работе с нанокристаллами линии уширены. Уширение позволяет оценить размер кристалла по уравнению Шерера. Пик алмаза наблюдается при $2\theta = 42^\circ$. Пик графита наблюдается при $2\theta = 13^\circ$.

Участники Олимпиады отмечали, что на *внешней* поверхности алмазной наночастицы могут находиться адсорбированные молекулы и ионы. Эти *поверхностные группы* можно обнаружить методом ИК-спектроскопии.