

С. И. Чухаева, Л. А. Чебурина (г. Снежинск, Россия)

Сорбционная активность наноалмазов по цезию*

Изучена сорбционная активность по цезию наноалмазов, синтезированных из взрывчатых материалов с применением различных охлаждающих сред продуктов взрыва. Обнаружено, что сорбционная активность наноалмазов различна и находится в диапазоне от 0,01 до 0,7 ммоль/г. Сорбционные свойства наноалмазов по катионам зависят от состава взрывчатого материала, вида охлаждающей среды продуктов взрыва, а также условий их выделения из продуктов синтеза и, прежде всего, природы окислителя. Максимальные величины сорбционной активности наноалмазов, существенно превышающие широко распространенные природные сорбенты, соответствуют образцам, синтезированным с применением газовой охлаждающей среды и выделенным газофазной очисткой озоном. Наноалмазы могут быть использованы в качестве возможного сорбента радионуклидов цезия.

Известно, что наноалмазы, получаемые из взрывчатых материалов, являются сорбентами с высокой активностью по газам. Исследования поверхностных свойств наноалмазов, выделенных из продуктов их синтеза азотной кислотой и кислородом воздуха [1] и модифицированных обработкой различными реагентами [2, 3], показали наличие у них также и катионообменных свойств, проявляющихся при контакте наноалмазов с водными растворами.

В результате превращения взрывчатых материалов, помимо целевого продукта — углеродного конденсата, содержащего до 80 % наноалмазов, образуются газообразные продукты (аммиак, углеводороды, водород, вода, оксиды углерода и др.), часть которых сорбируется поверхностью наноалмазов с образованием прочных химических связей. При выделении наноалмазов из углеродного конденсата обработкой окислителями, наряду с удалением неалмазных форм углерода происходит окисление этих химически связанных с поверхностью наноалмазов продуктов. Поверхность наноалмазов обогащается кислородсодержащими группами, значительная часть которых обуславливает его катионообменные свойства как сорбента. В [4] по концентрации кислородсодержащих групп, образующихся на поверхности алмаза статического синтеза при его выделении из продуктов синтеза, изучена окисляющая способность жидкофазных окислителей, при этом реагенты можно расположить в следующий ряд по убыванию окисляющей способности: $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{HNO}_3$. В [1] показано, что наноалмазы, окисленные кислородом воздуха, по сравнению с алмазами жидкофазного окисления имеют большее количество кислородсодержащих групп кислотного характера, т.е. протоногенных, и обладают лучшими ионообменными свойствами. Таким образом, наноалмазы могут быть перспективным сорбентом для ионов основного характера. В [3] предложена обработка поверхности наноалмазов сильным

* Материалы публикации докладывались на семинаре по физико-химическим свойствам алмазов (см. № 1—2000)

окислителем — озоном, в результате которой наноалмазы обладали большей ионообменной способностью по сравнению с исходными. Но озон может быть использован не только для модифицирования очищенных наноалмазов, но и для серийной очистки углеродного конденсата от неалмазного углерода. Так, в [5] разработана технология газофазной очистки озоном, которая применяется для выделения наноалмазов из продуктов синтеза в промышленных объемах [6], однако ионообменные свойства таких наноалмазов не изучались.

С другой стороны, для формирования поверхности наноалмазов немаловажное значение имеет способ охлаждения продуктов взрыва при его синтезе. Наши исследования показали, что поверхности наноалмазов, полученных из одних и тех же взрывчатых составов одинаковой геометрии, но с применением различных способов охлаждения и идентично выделенные из продуктов синтеза, имеют различия в составе и количестве примесных функциональных групп, в том числе влияющих на ионообменные свойства. В частности, использование льда в качестве охладителя [7] способствует максимальному сохранению наноалмазов от последующей его графитизации и процессов сгорания и, прежде всего, наиболее дефектных и мелких его кристаллов, обладающих наибольшей удельной поверхностью, а следовательно, сорбционными свойствами.

Целью настоящей работы явилось изучение сорбционной активности наноалмазов, выделенных из продуктов их синтеза с применением льда в качестве охлаждающей среды [7], используя различные окислители и режимы очистки. Также изучали образцы наноалмазов, очищенных хромовым ангидридом по серийной технологии, но синтезированных из взрывчатых материалов, отличных от применяемых для промышленного производства, а также в газовой охлаждающей среде. Сорбционную активность изучали по иону цезия. Для сравнения использовали природные материалы, известные в качестве сорбентов: глауконит, каолинит, белую глину и промышленную катионообменную смолу марки КУ-8-2.

Измерение сорбционной активности по иону цезия проводили для: углеродного конденсата [7] (содержание наноалмазов 80 %), очищенного от примесей металлов серной кислотой (таблица, п. 5), наноалмазов [7], очищенных в производственных условиях хромовым ангидридом в среде серной кислоты (п. 6), озоном [5] (п. 7), кислородом воздуха [8] (п. 8), а также для наноалмазов [7], очищенных хромовым ангидридом и дополнительно обработанных по схемам (п. 9—12). Указанные наноалмазы синтезированы из взрывчатого состава на основе тротила и гексогена (ТГ 40/60) и могут производиться в промышленных масштабах. Такие же измерения проводили для некоторых образцов наноалмазов, полученных из несерийных для промышленного синтеза наноалмазов взрывчатых материалов (п. 13—16).

Методика эксперимента была следующей. К пробе наноалмазов массой 1—2 г добавляли 50 см³ раствора карбоната цезия с содержанием 1 или 2 мкмоль/см³ иона цезия, перемешивали на магнитной мешалке и через каждые 15—20 мин по электропроводности раствора, измеряемой кондуктометром, контролировали убыль иона цезия из раствора. При насыщении исследуемого сорбента ионами цезия, которое определяли по достижению постоянного минимального значения электропроводности, раствор над осадком декантировали, и в нем после выделения сухого остатка, а также в пробах осадков сорбентов, промытых дистиллированной водой, измеряли остаточное содержание ионов цезия методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Содержание ионов цезия в декантированных растворах дополнительно контро-

лировали титрованием 0,01 *N* раствором соляной кислоты. В таблице представлены результаты измерения сорбционной активности по ионам цезия исследованных нами материалов.

По данным таблицы для образцов 1—12 видно, что сорбционная активность наноалмазов, идентично синтезированных, но очищенных разными способами, различна и находится в диапазоне от 0,005 до 0,5 ммоль/г, что

Результаты измерения сорбционной активности материалов по цезию

№ образца	Адсорбент	Количество сорбированного иона цезия, ммоль/г
1	Глауконит	0,15
2	Каолинит	0,04
3	Белая глина	0,01
4	Катионообменная смола марки КУ-8-2	0,8
5	Наноалмазы неочищенные (углеродный конденсат), содержание алмазов 80 %, охлаждение продуктов взрыва в ледяной оболочке [7]	0,005
6	Наноалмазы, очищенные хромовым ангидридом	0,02
7	Наноалмазы, серийная очистка озонем [5] углеродного конденсата	0,5
8	Наноалмазы, очистка углеродного конденсата кислородом воздуха с применением борной кислоты [8]	0,35
9	Наноалмазы, очищенные хромовым ангидридом и обработанные хлорной кислотой	0,05
10	Наноалмазы, дважды очищенные хромовым ангидридом и обработанные H ₂ O ₂ в щелочной среде с добавлением серной кислоты при отмывке хроматов натрия	0,15
11	Наноалмазы, очищенные хромовым ангидридом и обработанные озонем (5 ч, 350 °С)	0,4
12	Наноалмазы, очищенные хромовым ангидридом, обработанные хлором и ионообменными смолами	0,01
13	Наноалмазы, синтезированные из состава на основе БТФ—ТАТБ [7], очищенные хромовым ангидридом	0,3
14	Наноалмазы, синтезированные из флегматизированного гексогена [7], очищенные хромовым ангидридом	0,1
15	Наноалмазы, синтезированные из флегматизированного гексогена, охлаждение продуктов взрыва в газовой среде, очищенные хромовым ангидридом	0,4
16	Наноалмазы, синтезированные из состава ТГ 40/60, охлаждение продуктов взрыва в газовой среде, очищенные хромовым ангидридом, осаждаемая фракция [6]	0,7

указывает на ее зависимость от природы используемого окислителя и условий выделения нанодiamondов из продуктов синтеза (время, температурная обработка). Наибольшая величина сорбционной активности (0,4—0,5 ммоль/г) соответствует образцам, полученным очисткой озоном углеродного конденсата, существенно превышает величины сорбционной активности известных природных сорбентов [9] (0,01—0,15 ммоль/г) и сравнима с сорбционной активностью смолы марки КУ-8-2, широко распространенного ионообменника (0,8 ммоль/г).

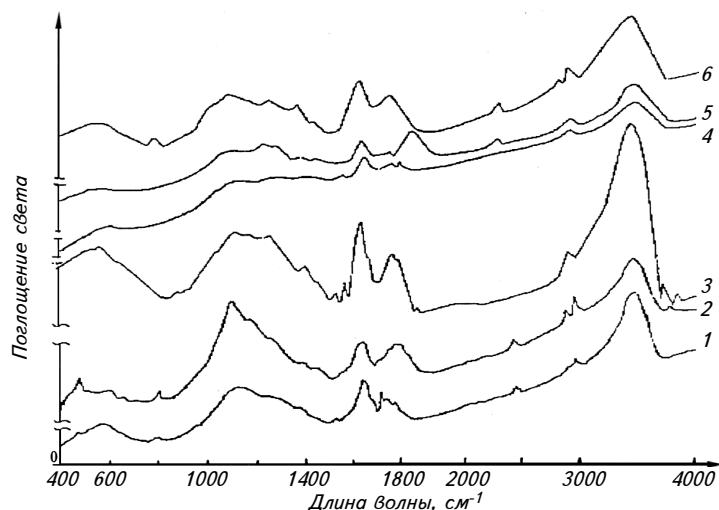
Для уточнения причин сорбционной активности образцов нанодiamondов, получили их молекулярно-спектральную характеристику в инфракрасной области света (300—4000 см⁻¹) регистрацией спектрограмм образцов на спектрофотометре Specord M80 (Германия). Анализ спектрограмм показал, что в составе алмазных образцов присутствуют различные полярные функциональные группы: ОН, NH, С—О, С=О, С—N, С—H, С=N, С—О—О различной концентрации [10]. Для образцов нанодiamondов с большей сорбционной активностью характерна и большая интенсивность полос поглощения кислородсодержащих групп (С=О, около 1700 см⁻¹, рисунок, кривая 3) и групп перекисного типа (С—О—О, 1800—1900 см⁻¹, кривая 5) по сравнению с другими, кривая 4. По-видимому, наличие этих групп обуславливает повышенные катионообменные свойства упомянутых образцов по сравнению с другими. Указанные полярные кислородсодержащие функциональные группы являются, вероятно, важным параметром, определяющим склонность нанодiamondа к катионному обмену и, в частности, цезия в водной среде. Следовательно, для применения нанодiamondов в качестве сорбентов катионов, целесообразно искать способы повышения их концентрации на поверхности нанодiamondа.

В качестве одного из способов повышения концентрации указанных групп можно предложить использование взрывчатых материалов другого состава, способных к выделению большего (по сравнению с вышеуказанным) количества газообразных продуктов взрыва, химически связывающихся с поверхностью нанодiamondов. Так, одинаковым способом очищенные образцы нанодiamondов, синтезированные [7] из состава бензотрифуроксан—триаминотринитробензол (БТФ—ТАТБ) [11] (п. 13 и кривая 6) и флегматизированного гексогена (п. 14 и кривая 1) обладали большей сорбционной активностью по сравнению с нанодiamondами из состава ТГ 40/60 (п. 6 и кривая 4), соответственно 0,3 и 0,1 ммоль/г по сравнению с 0,02 ммоль/г. Однако заметим, что взрывчатые материалы на основе состава БТФ—ТАТБ или флегматизированного гексогена вряд ли могут быть рекомендованы для промышленного синтеза нанодiamondов.

Охлаждение продуктов синтеза в газовой среде также может быть способом, повышающим концентрацию функциональных групп на поверхности нанодiamondа. Действительно, чем выше скорость охлаждения (например, при использовании льда), тем меньшее время нанодiamondы (как продукт детонационного синтеза) находятся в области кинетической неустойчивости, определяемой давлением и температурой, и тем меньше вероятность внедрения примесных газообразных продуктов в его структуру, способных химически связываться с ней. Это подтверждают ИК-спектры нанодiamondов, идентично выделенных из продуктов взрыва и синтезированных из одних и тех же зарядов, но с применением различных способов охлаждения: содержание примесных функциональных групп у нанодiamondов, синтезированных из флегматизированного гексогена в газовой охлаждающей среде (кривая 2), примерно

в 2 раза больше по сравнению с наноалмазами, синтезированными в ледяной оболочке (кривая 1). В ИК-спектре наноалмазов, синтезированных в газовой охлаждающей среде, наблюдается широкая область поглощения 1600—1900 см^{-1} , что свидетельствует о более высоком содержании кислородсодержащих групп, влияющих на катионный обмен. Действительно, измерения сорбционной активности по цезию показали, что наноалмазы, синтезированные в газовой охлаждающей среде (п.15 и кривая 2), обладает и более высокой сорбционной активностью — 0,4 ммоль/г.

Отметим, что приведенные в работе измерения сделаны на нефракционированных наноалмазах, состоящих из суммы отдельных фракций, отличающихся между собой рядом физико-химических свойств [6]. Наши исследования показали, что помимо указанных ранее свойств [6], выделенные из наноалмазов фракции также отличаются и сорбционной активностью. Таким образом, дополнительным к предложенным выше способам, повышающим сорбционную активность наноалмазов по цезию, является использование фракционированных наноалмазов. Так, из углеродного конденсата, синтезированного из состава ТГ 40/60 в газовой охлаждающей среде, была выделена фракция наноалмазов, очищенных хромовым ангидридом (п.16), которая из всех изученных образцов наноалмазов обладала наибольшей сорбционной активностью — 0,7 ммоль/г.



ИК-спектры наноалмазов: 1, 2 — наноалмазы, синтезированные из флегматизированного гексогена, очистка хромовым ангидридом (1 — охлаждение продуктов взрыва в ледяной оболочке; 2 — охлаждение продуктов взрыва в газовой среде); 3, 4, 5 — наноалмазы, синтезированные из состава ТГ-40/60 [7] (3 — дважды очищенный хромовым ангидридом; 4 — серийная очистка хромовым ангидридом; 5 — очищенный озоном); 6 — наноалмазы, синтезированные из состава БТФ—ТАТБ [7], очищенные хромовым ангидридом. Для регистрации спектров 1—3 использованы навески наноалмазов массой 0,005 г, для спектров 4—6 — 0,003 г, запрессованные в бромистый калий.

Итак, в формировании сорбционных свойств наноалмазов большое значение имеют как условия их синтеза, так и условия (температура, время) их выделения из продуктов синтеза и, прежде всего, природы применяемого окислителя, что, в конечном счете, соответствует составу и количеству кислородсодержащих групп, способных к катионному обмену, в наноалмазах.

Таким образом, наноалмазы предлагается рассматривать в качестве возможного сорбента радионуклидов цезия. При этом ионообменники на основе наноалмазов в сравнении с ионообменными смолами обладают принципиально новыми, улучшенными свойствами: значительно более высокой термостойкостью (400 °С на воздухе против 120—150 °С для смолы КУ-8-2), стойкостью к агрессивным средам (под действием таких окислителей, как соединения шестивалентного хрома, перекись водорода, азотная кислота, происходит разрушение полимерной матрицы смолы), механической прочностью, свойством ненабухания и высокой плотностью сорбента (3,1—3,3 г/см³ против 0,7—0,8 г/см³). Высокорастворимая поверхность наноалмазов (~ 250 м²/г), а также наличие образующихся в процессе синтеза химически связывающихся с нею различных функциональных групп дают в перспективе возможность для поиска способов увеличения содержания поверхностных функциональных групп, отвечающих за ионный обмен.

1. Чиганова Г. А. Исследование поверхностных свойств ультрадисперсных алмазов // Коллоид. журн. — 1994. — **35**, № 5. — С. 665—667.
2. Макальский В. И., Локтев В. Ф., Стоянова И. В. и др. Модификация поверхности ультрадисперсных алмазов // Влияние химических и физических воздействий на свойства алмазов: Сб. научн. тр. — Киев: ИСМ АН УССР, 1990. — С. 48—54.
3. Бурушкина Т. Н., Алейников В. Г., Донстер Б. Б., Саввакин Г. И. Химическое модифицирование поверхности алмаза озоном // Там же. — С. 41—48.
4. Гордеев С. К., Смирнов Е. П., Кольцов С. И., Никитин Ю. И. Влияние жидкофазного окисления на поверхностные свойства синтетических алмазов // Сверхтв. материалы. — 1979. — № 3. — С. 27—29.
5. Пат. 2019502 Россия, МКИ⁵ С 01 В 31/06. Способ удаления неалмазного углерода и устройство для его осуществления / Е. В. Павлов, Ю. А. Скрыбин. — Заявл. 09.01.9; Оpubл. 15.09.94, Бюл. № 17.
6. Чухаева С. И., Детков П. Я., Ткаченко А. П., Торопов А. Д. Физико-химические свойства фракций, выделенных из ультрадисперсных алмазов // Сверхтв. материалы. — 1998. — № 4. — С. 29—36.
7. Пат. 1833593 Россия, МКИ⁵ С 01 В 31/06, 21/064, В 01 J 3/08. Способ получения сверхтвердых синтетических материалов / Б. В. Литвинов, С. В. Самылов, А. Н. Аверин и др. — 1993, Бюл. № 29. (Не подлежит публикации).
8. Чиганова Г. А., Чиганов А. С., Тушко Ю. В. Свойства ультрадисперсных алмазов, полученных методом детонационного синтеза // Неорган. материалы. — 1994. — **30**, № 1. — С. 56—58.
9. Природные сорбенты СССР / У. Г. Дистанов, А. С. Михайлов, Т. П. Конюхова и др. — М.: Недра, 1990. — 208 с.
10. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. — М.: Мир, 1986. — 327 с.
11. Мальков И. Ю., Филатов Л. И., Титов В. М. и др. Образование алмаза из жидкой фазы углерода // Физика горения и взрыва. — 1993. — № 4. — С. 131—134.

ГУП «Спектр» ДП РФЯЦ-ВНИИТФ им. акад. Е. И. Забабахина
 РФЯЦ-ВНИИТФ им. акад. Е. И. Забабахина