

Получение, структура, свойства

УДК 621.921.34:666.233

Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева (г. Киев)

Наноалмазы статического и детонационного синтеза и перспективы их применения

Рассмотрены основные физические, физико-механические, физико-химические характеристики алмазных нанопорошков детонационного и статического синтеза и углеродных композитов на их основе. Показано, что указанные свойства определяются составом исходного сырья, термобарическими условиями синтеза нанопорошков, способами их выделения из продуктов синтеза. Приведены наиболее перспективные области применения наноалмазов.

Ключевые слова: наноалмазы, статический синтез, детонационный синтез, физико-химические, энергетические, адсорбционно-структурные характеристики, применение наноалмазов.

Введение. Известно, что к наноструктурным относят материалы, состоящие из зерен или частиц с размерами менее 100 нм [1]. Как правило, с уменьшением размера структурных элементов до величины, попадающей в указанную область, наблюдаются явления, приводящие к возникновению новых свойств материалов. Возникновение новых свойств связано с тем, что значительная часть атомов наночастиц находится на их поверхности, что приводит к увеличению свободной поверхностной энергии.

Изменение структурных характеристик алмазов статического синтеза (СА) субмикронного диапазона от 0 до 1 мкм прослежено методом ЭПР в [2]. Установлен скачок параметров спектра ЭПР, характеризующих структуру частиц СА для порошков зернистостью 0,25/0 ($d_{cp} = 120$ нм). Исходя из этого, можно утверждать, что алмазные порошки статического синтеза зернистостью 0,1/0 ($d_{cp} = 100\text{—}80$ нм) являются нанопорошками.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения морфометрических и физико-химических характеристик нанопорошков алмаза статического (СНА) и детонационного (ДНА) синтеза и возможные области их применения.

Алмазы СНА и ДНА отличаются не только своим размером, но и технологией получения, качеством исходного сырья для синтеза, а также структурой. В отличие от СНА, структура ДНА неоднородна и представляет собой алмазное ядро sp^3 -гибридизации углерода, покрытое пористой аморфной углеродной оболочкой sp^2 -гибридизации. Наличие в алмазах ДНА углерода sp^2 -гибридизации подтверждено Рамановскими спектрами [3].

Методика исследования. Были исследованы следующие алмазы:

— СНА, изготовленные из продукта синтеза алмазов марки АС4¹ (производство Института сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины);

— ДНА, синтезированные детонацией заряда взрывчатого вещества марки ТГ-40 в среде с отрицательным кислородным балансом [4] в камере объемом 100 м³ (производство фирмы “Алит”).

Извлечение алмазов СНА и ДНА осуществляли по одной и той же технологии — кислотным методом с использованием соляной, серной, хромовой кислот, гидроксидов натрия и калия.

Так как СНА и ДНА представляют значительный интерес не только как инструментальные материалы, но в большей степени как материалы широкого функционального применения, был изучен спектр их физико-химических свойств.

По методикам, разработанным и применяемым в ИСМ НАН Украины [5, 6], были определены следующие параметры:

— пикнометрическая плотность — в атмосфере гелия на приборе “Автопикнометр 1200” фирмы “Культроникс”;

— средний диаметр частиц СНА — с помощью лазерного гранулометра “Nariba LA-910”, ДНА — по данным рентгеновской дифрактометрии;

— полная удельная поверхность — методом БЭТ (низкотемпературной адсорбции азота) при $T = 77$ К — прибор “Акусорб-2100” фирмы “Культроникс”.

Для оценки энергетического состояния определяли величину адсорбционного потенциала A по изотерме БЭТ и свободной энергии насыщения водой:

$$\Delta C_S = RT \int_0^n \lg \frac{p}{p_{\text{нас}}} dn,$$

где n — число молей воды, адсорбированной на единице поверхности при давлении водяных паров p ; $p_{\text{нас}}$ — давление насыщенных водяных паров.

Коэффициент формы зерен определяли по электронно-микроскопическим снимкам порошков (рис. 1) [7], количество несгораемого остатка — сжиганием на воздухе навески алмаза при температуре 900—1000 °С [8], элементный состав примесей — методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) на растровом электронном микроскопе BS-340, укомплектованном энергодиспергирующим анализатором рентгеновских спектров (в качестве первичного пучка электронов, возбуждающего вторичное излучение, использовано излучение $AuL\alpha$), водородный показатель — на стандартном рН-метре, электрокинетический или ζ -потенциал — на приборе “Z-потенциал” фирмы “Культроникс”, стационарный потенциал ψ и площадь эффективных поверхностных центров $S_{\text{эф}}$ — по снятым на потенциостате П-5848 потенциодинамическим зависимостям плотности тока от потенциала на алмазных электродах в модельных растворах.

Кажущаяся энергия активации процесса окисления на воздухе E_A определена по кинетическим кривым окисления алмазов при температурах 480, 500 и 530 °С [9].

¹ АС4 — алмаз низкой прочности, синтезированный в системе Ni—Mn—C при давлении 6,0—6,5 ГПа, температуре 1300—1400 °С и высокой скорости роста.

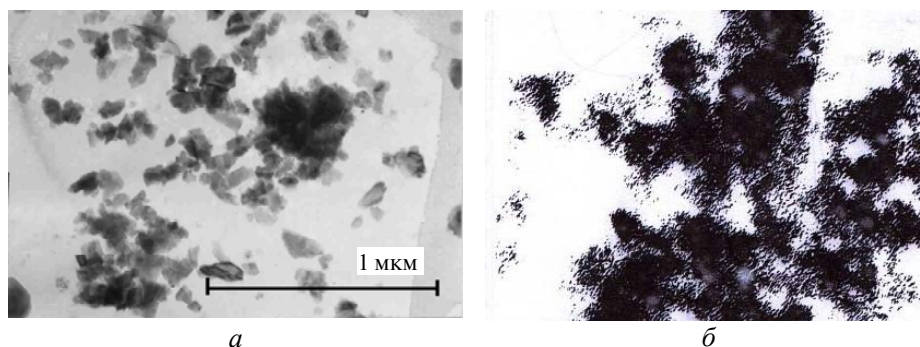


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки алмазных порошков: СНА (а) и ДНА (б).

Результаты и обсуждение. В табл. 1 представлены результаты исследований. Видно, что порошки СНА и ДНА отличаются не только размером, величиной удельной поверхности, формой, но и величиной основных физико-химических (pH , ξ , $S_{эф}$), энергетических (E_A , ΔC_S) и адсорбционно-структурных ($S_{БЭТ}$, A) характеристик.

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики нанопорошков синтетических алмазов

| Характеристика | Единица измерения | СНА | ДНА |
|--|---------------------|-------|--------|
| Пикнометрическая плотность | г/см ³ | 3,41 | 3,41 |
| Средний диаметр частиц | нм | ~ 80 | ~ 10 |
| Полная удельная поверхность, $S_{БЭТ}$ | м ² /г | 42,7 | 177,7 |
| Коэффициент формы зерен | — | 1,19 | 1,11 |
| Несгораемый остаток (окислов металлов + SiO ₂) | % | 0,45 | 1,1 |
| Содержание металлических примесей (элементов) Ca, Cr, Ni, Mn, Sn, Fe и др. | % | 0,879 | 1,259 |
| Fe | | 0,194 | 0,427 |
| Si | | 0,147 | 0,143 |
| pH | — | 4,39 | 3,09 |
| Электрокинетический или ζ -потенциал | мВ | -31,2 | +11,9 |
| Стационарный потенциал, ψ | В | +0,14 | +0,35 |
| Площадь эффективных (токопроводящих) поверхностных центров, $S_{эф}$ | м ² /г | 1,8 | 28,4 |
| | % | 12,7 | 16,0 |
| Кажущаяся энергия активации окисления на воздухе, E_A | кДж/моль | 121,6 | 313,6 |
| | кДж/см ² | 2,83 | 1,78 |
| Свободная энергия насыщения водой, ΔC_S | мДж/моль-г | 22,03 | 111,43 |
| | мДж/см ² | 2,8 | 0,62 |
| Адсорбционный потенциал, A | Дж/г | 175,3 | 1390 |
| | Дж/см ² | 4,05 | 7,85 |

Различные значения pH и ξ -потенциала при условии использования одинакового набора химических реагентов в процессе извлечения и очистки алмазов свидетельствуют о различном количестве и соотношении кислородсо-

держающих групп на поверхности алмазов. Этим и объясняется более низкое значение удельной величины $\frac{\Delta C_S}{S_{БЭТ}}$ для алмазов ДНА. Преобладание значений $S_{эф}$ и A , отнесенных к единице поверхности, и снижение $\frac{E_A}{S_{БЭТ}}$ для алмазов ДНА является косвенным подтверждением их более высокой поверхностной энергии.

Исходя из основных физико-химических характеристик наноалмазов, можно предположить их эффективное использование в таких нетрадиционных для алмазных порошков областях как экология (адсорбенты для очистки жидкостей, катализаторы процессов окисления CO до CO_2), в качестве электродов для химических источников тока, для изготовления наноструктурных поликристаллов, применяемых при финишной обработке цветных металлов и сплавов взамен природных алмазов [10].

Исследования, проведенные в ИСМ НАН Украины по изучению адсорбционных свойств микропорошков синтетических алмазов различных зернистостей [11, 12] и по модифицированию их поверхности, показали, что алмазы являются селективными адсорбентами компонентов биологических сред. Так, например, модифицированные кислородсодержащими группами алмазы (гидрофилизированные) наиболее полно очищают биологические среды (кровь) от белка, а модифицированные водородом (гидрофобизированные) наиболее активно адсорбируют ионы тяжелых металлов. Однако недостатком алмазных микропорошков как адсорбентов является их низкая ($< 1 \text{ м}^2/\text{г}$) удельная поверхность. В связи с этим наиболее перспективным будет использование наноразмерных алмазов. На рис. 2 сопоставлены адсорбционные свойства различных адсорбентов при очистке крови от ионов Cr^{6+} и белка. Представленные данные подтверждают высокие адсорбционные свойства СНА и ДНА. Степень заполнения их поверхности ионами Cr^{6+} и белком довольно высокая (60—80 %), но с учетом того, что поверхность ДНА в четыре раза превышает поверхность СНА, количество адсорбированного ими вещества будет больше.

На рис. 3 представлены результаты исследования каталитических свойств алмазов СНА и ДНА различных модификаций при превращении CO в CO_2 [13], которые свидетельствуют о перспективах использования наноалмазов для изготовления катализаторов перехода CO в CO_2 . Наибольший эффект достигается при использовании алмазов, промотированных палладием (Pd) (концентрация 0,001 % (по массе)).

Механизм каталитического действия алмазов в данном случае объясняется их способностью адсорбировать на поверхности кислород. Чем более поверхность насыщена кислородом, т. е. чем более она гидрофильна, тем эффективнее проходит реакция $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$. Этот вывод подтверждают термодесорбционные спектры атомарного кислорода и паров воды на различных поверхностях ДНА (рис. 4).

Исследованы также возможности использования наноалмазов в электрохимическом катализе.

На рис. 5 сопоставлены значения электрокаталитической активности окисления водорода на поверхности порошков, наиболее часто используемых для изготовления электродов для химических источников тока [14]. Пробы порошков имели близкие значения удельной поверхности — $S_{БЭТ} = 140—180 \text{ м}^2/\text{г}$. Из рисунка следует, что максимальные токи обмена получены на поверхности ДНА, модифицированных водородом.

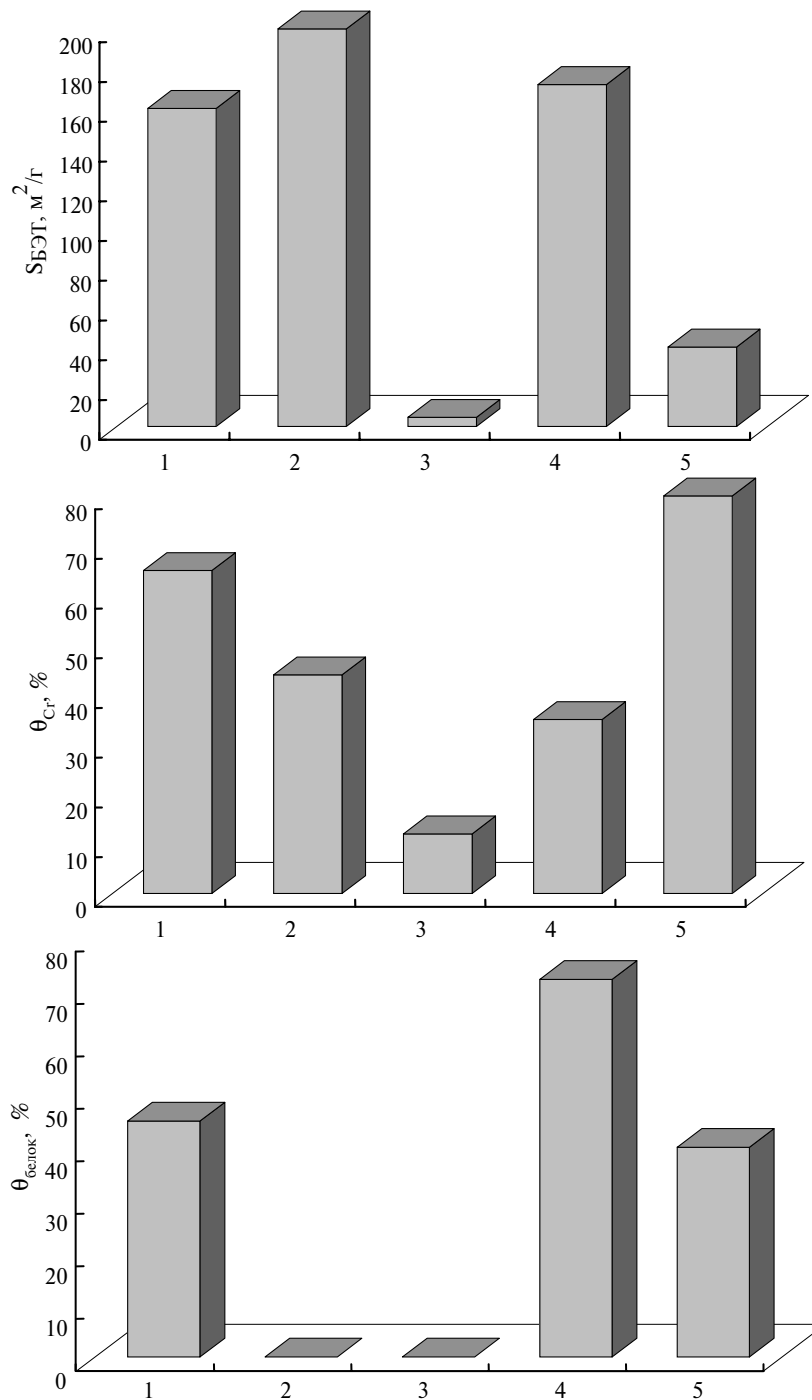
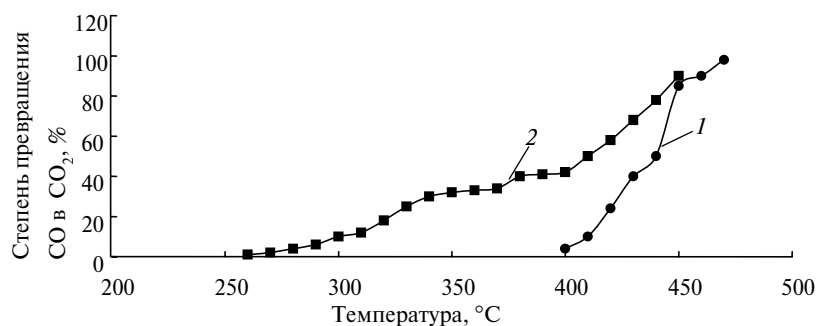
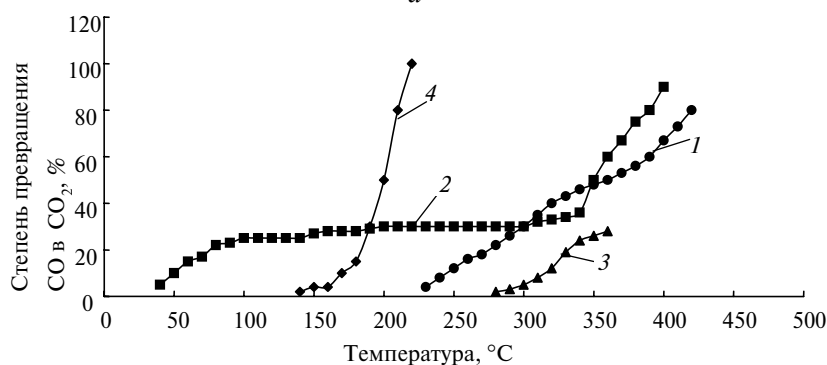


Рис. 2. Степень заполнения и удельная поверхность адсорбентов: 1 — активированный уголь; 2 — силард; 3 — каолин; 4 — гидрофилизированный ДНА; 5 — гидрофилизированный СНА.

На рис. 6 сопоставлены значения электрокаталитической активности восстановления кислорода на различной поверхности ДНА в сравнении с гидрофобизированной сажей.

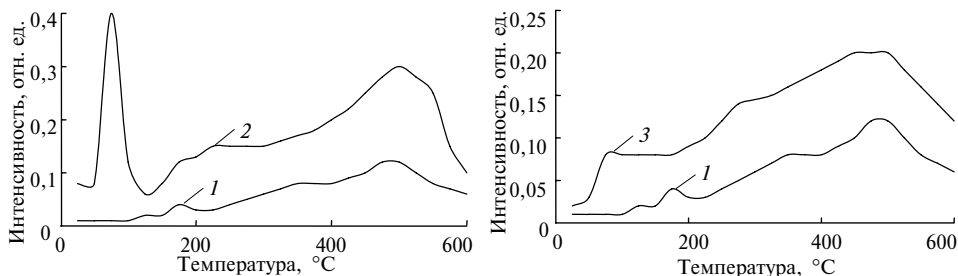


a

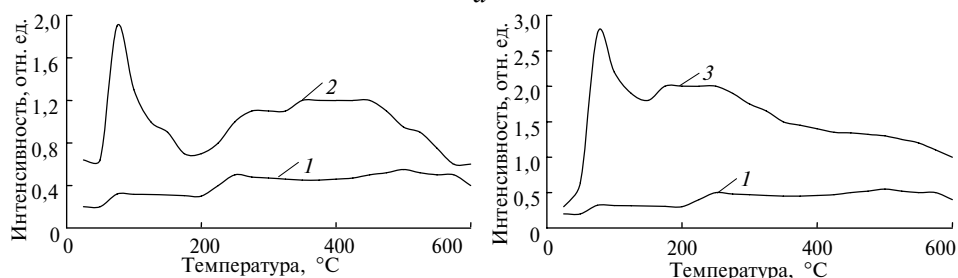


б

Рис. 3. Зависимость степени превращения CO в CO₂ от температуры на поверхности СНА 1/0 (*a*) и ДНА (*б*): исходной (1) и гидрофилизированной (2), гидрофобизированной (3) и промотированной Pd (4).



a



б

Рис. 4. Термодесорбционные спектры атомарного кислорода (*a*) и паров воды (*б*) на поверхности ДНА: исходной (1), гидрофилизированной (2) и промотированной Pd (3).

Широкое использование наноалмазов в качестве адсорбентов и катализаторов сдерживается их малыми размерами и вследствие этого склонностью к образованию конгломератов, а использование алмазов микронного размера

малоэффективно из-за низкой величины удельной поверхности. В связи с этим в ИСМ НАН Украины разработаны режимы получения композиционных высокопористых компактов на основе наноалмазов методом физико-химического синтеза при низких (от $0,5 \cdot 10^4$ до $9,0 \cdot 10^4$ Па) давлениях и температуре $800\text{—}100^\circ\text{C}$ в атмосфере природного газа, сохраняющие их наиболее существенные физико-химические свойства [15].

Вариацией свойств исходных порошков и режимов спекания были получены углеродные ($sp^3 + sp^2$)-материалы на основе наноалмазов статического и детонационного синтеза с низкой (менее 1 г/см^3) плотностью и высокой ($> 50\%$) пористостью.

Проведены предварительные исследования их адсорбционных (рис. 7) и каталитических (табл. 2) свойств. Была показана высокая каталитическая активность компактов, полученных на основе ДНА. Достигнута плотность тока обмена окисления водорода порядка $0,030\text{—}0,050\text{ А/см}^2$, что является приемлемым для использования этих материалов в качестве водородного электрода [16]. Высокая каталитическая активность компактных

углеродных материалов на основе наноалмаза связана с созданием на поверхности алмаза аморфизированного слоя, имеющего большое количество активных центров с sp^2 -гибридизацией [4].

Перспективно использование алмазов США для получения поликристаллов, сочетающих высокий уровень твердости с повышенной трещиностойкостью [17]. Как известно, высокий уровень механических свойств поликристаллических материалов определяется их высокодисперсной зерновой структурой [18]. В ИСМ НАН Украины было проведено исследование процессов спекания алмазов ДНА и США [19]. Было показано, что применение для спекания США техники высоких давлений в сочетании с вакуумной очи-

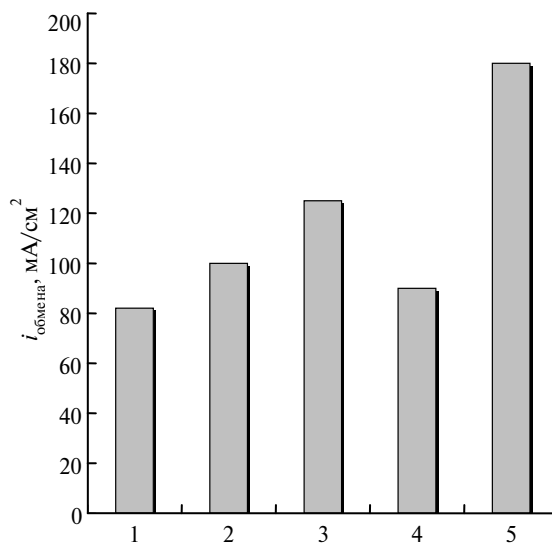


Рис. 5. Электрокаталитическая активность окисления водорода на поверхности: гидрофобной сажи (1), карбидов вольфрама (2) и ванадия (3), ДНА (4) и ДНА, модифицированных водородом (5).

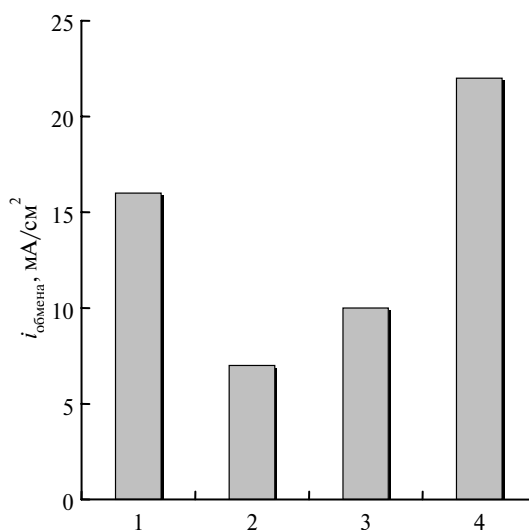


Рис. 6. Плотность тока обмена при электровосстановлении кислорода на ацетиленовой сажи AD-100 (1) и ДНА: исходном (2), гидрофилизированном (3) и промотированном Pd (4).

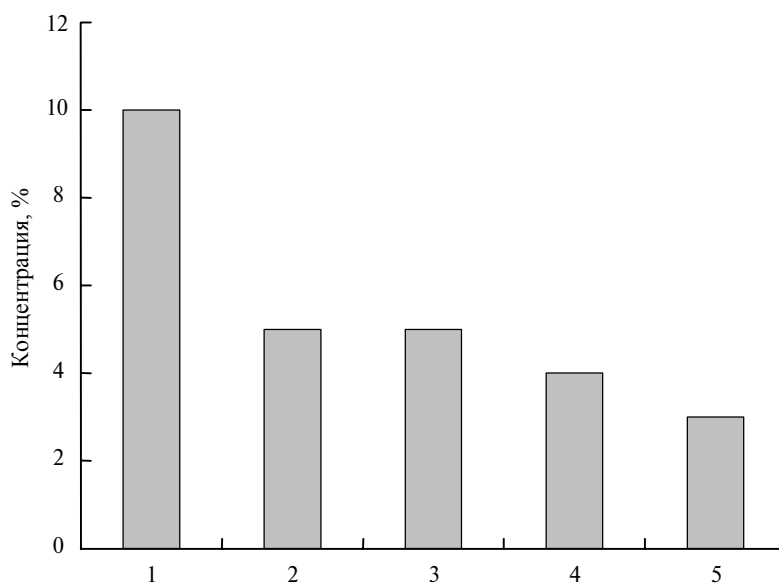


Рис. 7. Концентрация альдегидов и “сивушных” масел при очистке алкоголя (1) на адсорбентах: силарде (2), каолине (3), активированном угле (4), углеродных поликристаллах на основе ДНА (5).

стойкой поверхности и дегазацией позволяет реализовать в поликристалле формирование наноструктурных элементов за счет фрагментации более крупных исходных зерен.

Таблица 2. Исходный состав и физико-химические свойства компактов на основе алмазов

| Исходный состав компактов, % (по массе) | Газовая среда | Плотность, г/см ³ | Пористость, % | Показатель каталитической активности i_0 , А/м ² |
|---|---------------|------------------------------|---------------|---|
| АС20 80/63 — 50 АСМ 1/0 — 25 АСМ 1/0,5 — 25 | Метан | 1,84 | 32 | 0,0029 |
| АСМ 1/0 — 50 АСМ 1/0,5 — 50 | Природный газ | 1,68 | 14 | 0,0012 |
| АСМ 1/0 — 50 АСМ 1/0,5 — 50 | Метан | 1,63 | 14 | 0,001 |
| ДНА | Природный газ | 1,02 | 50 | 0,03 |
| ДНА | Метан | 0,88 | 75 | 0,05 |

При спекании ДНА, наоборот, происходит собирательная рекристаллизация зерен внутри агрегатов при слабой связи между ними, т. е. происходит укрупнение структурных элементов. Наряду с присутствием большого количества адсорбированных молекул и ионов на поверхности спекаемых наночастиц это затрудняет формирование плотного поликристалла и, соответственно, не дает возможности получить высокие физико-механические свойства.

Однако спекание ДНА при высоких давлениях с последующим дроблением полученных продуктов позволяет получать алмазные микропорошки с на-

ноструктурой (АПН) размером от 20 до 0,25 нм [20]. Преимущество этих микропорошков заключается в том, что они обладают высокой (140—150 м²/г) удельной поверхностью, сохраняют основные адсорбционные и каталитические свойства исходных ДНА (табл. 3) и наиболее перспективны при использовании в качестве катализаторов и адсорбентов.

Таблица 3. Характеристики исходных нанопорошков и порошков алмазных поликристаллов с наноструктурой (АПН)

| Характеристика | Исходный нанопорошок | АПН 6/3 | АПН 3/1 | АПН 1/0 |
|--|-------------------------------|--|---|------------------------------|
| Фракционный состав, % (по массе) | Средний размер частиц — 11 нм | 7—5 мкм — 13, 5—3 мкм — 75, 3—2 мкм — 12 | 5—3 мкм — 11, 3—1 мкм — 81, 1—0 мкм — 8 | 3—1 мкм — 24, 1—0,3 мкм — 70 |
| Несгораемый остаток, % (по массе) | 0,75 | 0,95 | 0,95 | 0,80 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 167 | 153 | 141 | 143 |
| Удельная магнитная восприимчивость, м ³ /кг | -0,35·10 ⁻⁸ | -0,22·10 ⁻⁸ | 0,30·10 ⁻⁸ | 0,22·10 ⁻⁸ |
| Адсорбционный потенциал, Дж/г | 419 | 321 | 279 | 455 |
| Удельный адсорбционный потенциал, Дж/м ² | 2,5 | 2,1 | 2,0 | 3,1 |
| Размер пор, нм | — | 12—75 | 12—37 | 12—25 |

Примечание. Средний размер частиц определяется эвристической зависимостью $d_{cp} = 6/\rho S_s$, где ρ — плотность частиц порошка, S_s — удельная поверхность частиц.

Выводы

На основании анализа физико-химических свойств наноалмазов статического и детонационного синтеза можно ожидать эффективного применения ДНА и микропорошков на их основе в качестве адсорбентов и катализаторов гетерогенного и электрохимического катализа, а наноалмазов статического синтеза — для изготовления поликристаллов с высоким уровнем физико-механических свойств.

Перспективно также использование пористых углеродных ($sp^3 + sp^2$)-компактов на основе СНА и ДНА.

1. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materialia. — 2000. — **48**, N 1. — P. 1—29.
2. Маевский В. М., Моздор Е. В., Падалко В. И. ЭПР субмикро- и наноразмерных синтетических алмазов // Сверхтв. материалы. — 2002. — № 6. — С. 43—50.
3. Падалко В. И., Богатырева Г. П., Волошин М. Н. Синтетический ультрадисперсный алмаз — материал XXI века // Инструментальный світ. — 1999. — **4—5**. — С. 39—41.
4. Yushin G. N., Osswald S., Padalko V. I. et al. Effect of sintering on structure of nanodiamond // Diamond Relat. Mater. — 2005. — **14**. — P. 1721—1729.
5. Алешин В. Г., Смехнов А. А., Богатырева Г. П., Крук В. Б. Химия поверхности алмазов. — Киев: Наук. думка, 1990. — 200 с.

6. *Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств сверхтвердых материалов* / Под ред. Г. П. Богатыревой; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. — Киев, 1992. — 40 с.
7. *Даниленко В. В., Петруша И. А., Олейник Г. С., Даниленко Н. В.* Эволюция структуры компактов при спекании нанодисперсных алмазов в условиях высоких давлений // *Сверхтв. материалы.* — 1998. — № 4. — С. 53—61.
8. *ДСТУ 3292—95.* Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. — Введ. 01.01.1996. — Київ: Держстандарт України, 1995. — 71 с.
9. *Шульженко А. А., Богатырева Г. П., Забуга В. Я. и др.* Влияние микроколичеств примесей ультрадисперсного алмаза на кинетику его окисления // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. — Вып. 7. — С. 107—111.
10. *Шульженко А. А., Соколов А. Н., Лошак М. Г. и др.* Свойства и структура алмазных композитов инструментального назначения, полученных из порошков различной дисперсности // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. — Вып. 10. — С. 169—176.
11. *Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Gvyazdovskaya V. L.* Diamond — an adsorbent of a new type // *Diamond Relat. Mater.* — 2000. — 9, N 12. — P. 2002—2005.
12. *Bogatyreva G. P., Marinich M. A.* Surface modification of diamond film adsorbents for blood plasma cleaning // *Surface Eng.* — 2003. — 19, N 1. — P. 65—66.
13. *Богатырева Г. П., Ищенко Е. В., Маринич М. А. и др.* Каталитические свойства Pd, Pd—Ag, Ag, нанесенных на алмазные субмикрпорошки // *Сверхтв. материалы.* — 2000. — № 2. — С. 72—76.
14. *Богатырева Г. П., Маринич М. А., Ищенко Е. В. и др.* Адсорбционные и каталитические процессы на поверхности нанодисперсных алмазов // *Там же.* — 2002. — № 6. — С. 10—15.
15. *Новиков Н. В., Никитин Ю. И., Богатырева Г. П. и др.* О пористых композитах из ультрадисперсных алмазов, полученных компактированием при низких давлениях // *Там же.* — 2005. — № 4. — С. 3—10.
16. *Novikov N. V., Bogatyreva G. P., Marinich M. A. et al.* Diamond-carbon composites, physico-chemical properties, new areas of their application // *Nato Advanced Research Workshop “Innovative Superhard Materials and Sustainable Coating for Advanced Manufacturing”, Kiev, Ukraine, 12—15 May, 2004.* — Dordrecht, Netherlands: Springer, 2005. — P. 357—364.
17. *Shulzhenko A. A., Bochechka O. O., Sokolov A. N., Gargin V. G.* The physico-mechanical properties of polycrystals produced by HP-HT sintering of diamond nanopowders // *Deformation and Fracture in Structural PM Materials: Proc. of the Int. Conf., Stará Lesná, Slovak Republic, 27—30 Sept., 2005.* — Košice: Emilena, 2005. — P. 124—130.
18. *Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А.* Физические основы прочности тугоплавких металлов — Киев: Наук. думка, 1975. — 315 с.
19. *Шульженко А. А., Бочечка А. А., Гаргин В. Г.* Спекание наноструктурных алмазных материалов // *Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля.* — Т. I: Синтез алмазов и подобных материалов / Под ред. А. А. Шульженко. — Киев, 2003. — С. 276—297.
20. *Bogatyreva G. P., Voloshin M. N., Padalko V. I.* Nanodiamond: properties and applications // *16-th Europ. Conf. on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides “Diamond 2005”.* — Toulouse, France, 2005. — 15.1.18.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 01.10.07