

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТОК НА СТРУКТУРУ И СОСТАВ НАНОАЛМАЗОВ

С. Н. Ивашевская¹, Н. Н. Рожкова

Учреждение Российской академии наук Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия

В данной работе приведены результаты исследования влияния способов химической и термической обработок на структурные характеристики и химический состав ультрадисперсных алмазов (УДА) детонационного синтеза. Был проведен сравнительный анализ УДА пяти различных производителей. Особое внимание уделено структурным характеристикам образцов (размеру областей когерентного рассеяния, агрегации), которые были определены методами СЭМ, АСМ и РСА. Анализ примесей проведен методами масс-спектрометрии, атомно-абсорбционного анализа и рентгеноспектрального микроанализа.

The effect of chemical and thermal treatment on structural characteristics and chemical composition of detonation synthesis ultradispersed diamonds (UDDs) was studied. UDDs of five different producers were compared. Special attention was paid to structural characteristics of samples (size of coherent scattering regions, aggregation), which were determined by SEM, AFM, and X-ray diffraction methods. Impurities were analyzed by methods of mass spectrometry, atomic and absorption analysis, and X-ray spectral analysis.

PACS: 81.05.ug; 81.05.uj

Алмазные наночастицы в настоящее время являются наиболее синтезируемыми наноматериалами. Порошок наноалмаза (НА) обладает уникальной величиной удельной поверхности и поверхностной энергии, что позволяет использовать его в качестве мощного структурообразователя в различных материалах (резины, керамики, пластмассы) для существенного улучшения характеристик. НА имеет активную поверхность из-за своих размеров, так как обладают высокой дисперсностью и наличием дефектов поверхностных структур частицы. Это позволяет использовать их для создания нанокomпозиционных материалов, элементов нанoeлектроники, селективных адсорбентов, катализаторов, объектов медико-биологического использования. Высокая адсорбционная способность и большая удельная поверхность химически инертных ядер, гидрофобность поверхности позволяют использовать НА в медицине и биологии: в онкологии, гастроэнтерологии, при сосудистых заболеваниях, при производстве лекарств [1–3]. В настоящее время главным препятствием к их широкому использованию является отсутствие четкой стандартизации и низкая стабильность качества у разных производителей. Перечисленные факты делают изучение НА актуальным и перспективным.

НА состоит на 80–88 % из углерода. Кроме углерода в нем содержится кислород (10 % и более), водород (0,5–1,5 %), азот (2–3 %) и несгораемый остаток (0,5–8,0 %),

¹E-mail: ivashevskaja@yahoo.com

который состоит из оксидов, карбидов и солей различных элементов (Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb) [4, 5]. Неуглеродные компоненты НА являются составляющими продукта, определяющими его свойства.

Средний размер алмазной наночастицы, указываемый разными производителями (ООО «СИНТА», ООО «Нанотех»), равен 4–6 нм. Такая частица представляет собой алмазное ядро, окруженное оболочкой, в которой присутствуют две фазы: аморфная алмазная (углерод в состоянии sp^3 -гибридизации) и аморфная графитовая (sp^2) [6]. Различие наблюдается не только в химическом составе оболочек, но и в их толщине (в числе слоев углерода и в межплоскостных расстояниях в оболочке) [4]. Поверхность частицы покрыта функциональными группами (углеводородные, кислород-, серо- и азотсодержащие). Большое влияние химическое состояние поверхности НА оказывает на их спекание. Химическое модифицирование исходных НА уменьшает степень графитизации алмаза при спекании, что приводит к увеличению прочности и твердости получаемых поликристаллов [7].

Ранее предполагалось, что алмазные наночастицы имеют квазисферическую форму. Полученные на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения изображения отдельных НА-кластеров показали, что НА — многогранники с хорошей гранкой [8]. С использованием компьютерного моделирования было показано, как эта многогранная форма влияет на стабильность поверхности наночастиц [9, 10].

НА склонны к агрегации с образованием первичных и вторичных структур. Агрегаты имеют фрактальную структуру и разрушаются ультразвуком. В суспензиях могут образовываться сети, волокна, нити и цепи, что свидетельствует о существовании дипольного момента у НА, который исчезает при возникновении надмолекулярных структур [4].

Надежность и воспроизводимость таких сложных материалов зависят от химической и структурной стабильности наноалмазного ядра, а также от структуры и реакционной способности поверхности. В данной работе исследовано влияние способов термической и химической обработок на структурные характеристики и химический состав НА-детонационного синтеза.

Образцы в виде порошков и водных дисперсий были получены из разных источников: УДА-1 (ФНПЦ «Алтай»); УДА-3 (ООО «Реал-Дзержинск»); УДА-4 (ФСУП СКТБ «Технолог»); УДА-5 (NanoCarbon Research Institute Ltd.); УДА-6 (Gansu Liru Lingyun NanoMaterial Co Ltd.).

Химический состав был определен посредством масс-спектрометрии (масс-спектрометр ICP-MS Xseries2 (ThermoFisher Scientific) с индуктивно связанной плазмой), атомно-абсорбционного анализа (атомно-абсорбционный спектрофотометр ААС3) и рентгено-спектрального микроанализа (анализатор INCA-350 (Oxford AG)), совмещенного с электронным микроскопом VEGA II LSH (ООО TESCAN). Анализ агрегации структурных элементов был проведен с помощью методов СЭМ (VEGA II LSH) и АСМ (сканирующий мультимикроскоп СММ-220), а анализ структурных параметров кристаллитов — с помощью РСА (Thermo Scientific ARL X'TRA Powder X-ray Diffraction System, $\lambda_{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$).

Для определения химического состава образцов были приготовлены водные дисперсии (с концентрацией 0,1 мг/мл). УДА-4 и УДА-6 перевести в воду не удалось. Анализ показал наличие в образцах следующих примесей (мкг/л): УДА-1 (Cu = $30,01 \pm 0,32$; Zn = $22,44 \pm 0,57$; Sb = $14,09 \pm 0,20$), УДА-3 (Cu = $73,34 \pm 0,31$; Ni = $19,36 \pm 0,28$),

УДА-5 ($Zr = 2245,99 \pm 74,17$; $W = 126,25 \pm 6,62$; $Y = 75,88 \pm 2,28$; $Zn = 40,7 \pm 2,2$; $Hf = 40,4 \pm 1,9$; $Pb = 23,25 \pm 0,53$; $Cr = 19,06 \pm 0,79$; $Cd = 17,26 \pm 0,01$).

По результатам СЭМ и АСМ, в образцах наблюдалась вторичная агрегация (размеры агрегатов указаны в табл.1). Агрегаты образцов УДА-1 и УДА-5 имеют правильную форму, близкую к кубической, УДА-3 — округлую, а образец УДА-6 содержит крупные вытянутые агрегаты.

Таблица 1. Размеры агрегатов (нм)

УДА-1	УДА-3	УДА-4	УДА-5	УДА-6
100–200	40–110	10	110–180	1000

Анализ данных, полученных методом порошкового рентгеноструктурного анализа, показал, что необработанный образец УДА-6 содержит большое количество аморфного углерода и наблюдается только один слабый пик, который может соответствовать отражению (111) алмаза. На дифрактограммах остальных образцов присутствуют пять четко выраженных отражений, соответствующих алмазу (Fd3m). Способ обработки не повлиял на параметр элементарной ячейки НА ($a = 0,357(1)$ нм).

Свойства поликристаллического материала зависят от размера кристаллитов, а он — от условий получения материала и воздействий, которым подвергался. Оценить размер кристаллитов в образце можно, рассчитав размер области когерентного рассеяния (ОКР) по уширению дифракционных линий. Размеры ОКР образцов были рассчитаны по трем наиболее интенсивным отражениям: (111), (220) и (311). В пределах точности эксперимента наблюдается разница в размерах ОКР не только между отдельными образцами, но и в пределах одного образца в разных направлениях (табл.2). Такой результат можно объяснить предположением, что кристаллит — многогранник.

Таблица 2. Размеры ОКР исследуемых образцов (нм)

<i>hkl</i>	УДА-1	УДА-3	УДА-4	УДА-5	УДА-6
1 1 1	3,6(1)	3,8(1)	4,2(1)	3,9(1)	3,8(1)
2 2 0	3,6(1)	3,8(1)	4,0(1)	3,7(1)	3,7(1)
3 1 1	3,9(1)	4,0(1)	4,4(1)	4,2(1)	4,0(1)

Термообработке (ТО) были подвергнуты два образца: УДА-5 и УДА-6. Процесс проходил в вакууме при температуре 300 °С в течение 9 ч. После обработки образец УДА-6 изменил цвет со светло-коричневого на шоколадный, а УДА-5 — с темно-серого на темно-коричневый.

Анализ данных, полученных методами РСА и СЭМ, показал, что после ТО в образцах произошли структурные изменения. На дифрактограмме образца УДА-6 вместо фазы аморфного углерода появились пять отражений, соответствующих алмазу. Если сопоставить дифрактограммы УДА-6 после ТО и исходного образца УДА-5, то можно видеть, что они практически полностью совпадают. На фотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, видно, что исходный образец УДА-5 и термообработанный УДА-6 имеют сходную морфологию. Таким образом, достаточно мягкая термообработка позволила избавиться от аморфного углерода и определить размеры

ОКР для образца УДА-6 (табл. 2). На дифрактограмме образца УДА-5 после ТО появилось гало в области углов $13\text{--}35^\circ$. Отражения, соответствующие алмазу, сохранились, но их интенсивность снизилась почти в два раза. На фотографиях термообработанного УДА-5, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, видно, что мелкие частицы спеклись в плотные сферические агрегаты размером примерно $10\text{--}15$ мкм. Эти агрегаты не разрушились при растирании образца в агатовой ступке. По-видимому, их образование привело к уменьшению интенсивностей дифракционных пиков и образованию гало. ТО не повлияла на размер ОКР.

Анализ данных, полученных методом рентгеноспектрального микроанализа, показал, что в исходном образце УДА-6 обнаружен только углерод. После ТО был найден ряд механических примесей: титан и свинец (в виде металлических частиц, покрытых тонким слоем оксида металла); оксид железа и частицы, состоящие из серебра, алюминия и кислорода примерно в равной пропорции. Размер обнаруженных частиц $5\text{--}10$ мкм. Рентгеноспектральный микроанализ образца УДА-5 позволил дополнительно обнаружить титан, железо, алюминий и хлор. Было показано, что в состав образца в виде металлических частиц, покрытых оксидной пленкой, входят титан ($3\text{--}10$ мкм), цирконий ($5\text{--}10$ мкм) и цинк (~ 80 мкм). Также обнаружены частицы ($10\text{--}15$ мкм), состоящие из серебра, алюминия и кислорода примерно в равной пропорции. Алюминий, кислород и хлор входят в виде частиц (~ 100 мкм), состав которых наиболее вероятно описывается формулой $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, а железо и хром — в виде частиц (от 3 до 40 мкм), состав которых можно описать формулой $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. После ТО были обнаружены частицы, соответствующие оксиду железа (~ 10 мкм).

Работа поддержана ОНЗ РАН-5, SI Visby project 00996/2008, РФФИ 080498825-р-север, ФА РФ по науке и инновациям ГК (№ 02.740.11.0395, № 02.740.11.5179), ФА по образованию, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 г.» ГК (П1156, П1220) и программой «Развитие научного потенциала высшей школы» задание № 2.1.1./497.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shenderova O. A., Zhirnov V. V., Brenner D. W. // *Crit. Rev. Solid State Mater.* 2002. V. 27. P. 227.
2. Schrand A. M. et al. // *Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 2.
3. Долматов В. Ю., Кострова Л. Н. // *Сверхтвердые материалы.* 2000. Т. 3. С. 82.
4. Кулакова И. И. // *ФТТ.* 2004. Т. 46, № 4. С. 621.
5. Кулакова И. И. // *Рос. хим.* 2004. Т. XLVIII, № 5. С. 97.
6. Vaidakova M., Vul A. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 6300.
7. Шульженко А. А., Бочечка А. А. // *Сверхтвердые материалы.* 1988. Т. 4. С. 46.
8. Tyler T. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 2904.
9. Barnard A. S., Russo S. P., Snook I. K. // *Diamond Relat. Mater.* 2004. V. 12. P. 1867.
10. Barnard A. S., Russo S. P., Snook I. K. // *J. Comp. Theor. Nanosci.* 2005. V. 2. P. 180.