

*Жаснакунов Ж.К., Абдыкеримова А.С., Сулайманкулова С.К.*

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ АЛМАЗЫ ИЗ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ В ЖИДКОСТИ**

*Zh.K. Zhasnakunov, A.S. Abdykerimova, S.K. Sulaimankulova*

**NANO DIAMONDS IN IMPULSE PLASME IN LIGUID**

УДК: 546.26 (04)

*В работе показано, с использованием энергии импульсной плазмы создаваемой в водной среде, возможность синтеза и выделение наноалмазов из состава сажи.*

*In work is shown, with use the energy of the pulsed plasma created in water ambience, possibility of the syntheses and separation diamonds from composition of smut.*

Наноалмазы (или ультрадисперсные алмазы) относятся к классу наноматериалов. Благодаря сочетанию аномально высоких значений твердости, теплопроводности, химической инертности и адсорбционной активности, обусловленной предельно высоким значением числа некомпенсированных связей на поверхности наноалмазов, наиболее перспективным является их применение в качестве сорбентов, катализаторов, наполнителей электроактивных водорода и кислорода в топливных элементах, твердых антифрикционных смазок, а также в виде наполнителей в специальных полимералмазных композициях, керамических и резинотехнических изделиях и др [1].

Современные технологии получения наноалмазов (НА), как правило, весьма трудоемки, связаны с использованием статических сверхвысоких давлений и температур (например, энергия взрыва). Исходным сырьем для синтеза НА служит углерод взрывчатых веществ. Кратковременность взрыва, т.е. его метастабильность обеспечивают стабилизацию алмазных нанокристаллов [2]. Взрывные технологии имеют ряд существенных недостатков, главный из которых обеспечение дорогостоящей аппаратурой и необходимость использования взрывчатых веществ. По этим причинам поиск технологий синтеза наноалмазных материалов имеет важное прикладное и фундаментальное значение.

В работах [3] показано, что при диспергировании графитовых электродов в жидких углеводородах формируются и наноалмазные частицы, выделение которых усложнилось бы из-за обильного сажеобразования в углеводородных средах. В связи с этим представляются интересными дополнительные исследования состава сажи, полученной в импульсной плазме в воде.

Диспергирование графитовых электродов чистотой 99,98% при энергии единичного импульса 0,05 Дж в воде нами был получен

черный осадок, который отделялся от воды декантированием и фильтрацией. Далее осадок подвергался обработке по технологии выделения наноалмазов из состава сажи, которая является наиболее сложной стадией в процессе получения НА [4,5]. Выбор режимов очистки основан на отличающиеся от других наноструктур углерода, реакционной способности наноалмазов.

Главная задача процесса – выделение целевого продукта с минимальными потерями. Относительно высокая химическая стабильность фазы алмаза позволяет сделать этот процесс достаточно эффективным.

Использование тех или иных методов и сред будет определяться в первую очередь реакционной способностью наноалмазной фазы, так как оно различается в зависимости от условий синтеза и дисперсности НА.

Было установлено, что химическая стойкость синтетических алмазов к воздействию минеральных кислот и жидких окислителей снижается с уменьшением размеров алмазного зерна [6]. Поэтому, если расположить в ряд алмазы по возрастанию реакционной способности, то наименее реакционно способными должны быть природные алмазы, а наиболее – ультрадисперсные алмазы. Промежуточное положение между ними занимают алмазы статического и динамического синтеза. Необходимо отметить также, что в абсолютном большинстве работ в этой области учитывается инертность алмаза по отношению к минеральным кислотам [7]. Однако это не применимо к микропорошкам алмаза. Например, В.С. Веселовский показал, что соединения шестивалентного хрома в среде серной кислоты окисляют ультрадисперсные природные алмазы, а Ф.С. Финнеем установлено, что микропорошок синтетического алмаза растворяется при взаимодействии с 72%-ной хлорной кислотой [8,9].

Автором в работе [10], отмечено что, окисление ультрадисперсного алмаза на воздухе начинается при 400°C. В среднем потеря массы образца обработанного воздухом, более чем в три раза выше, чем при обработке водородом.

Для удаления графитовых и сажевых частиц с целью выделения наноалмаза образец подвергался термической обработке при температуре 3000С в среде аргона в течение 3 часов с последующей обработкой концентрированной соляной кислотой. В результате многократного повтора этой процедуры удается

очистить образец от графита и аморфного углерода. Далее образец обрабатывали 50%-ным раствором азотной кислоты при температуре 140-160°C. Промытый водой и высушенный на воздухе при температуре 200°C, серый блестящий порошок исследовался методом микродифракции.

Микроэлектроннограмма (МЭГ), представленная на рисунке характеризует полученное вещество как поликристаллическую структуру. В результате анализа МЭГ установлено, что с использованием импульсной плазмы в воде получен НА. На МЭГ выявлены точечные отражения, расположенные на дебаевских кольцах (111), (220), (311), (400), (331) и (422). Эти отражения представляют собой темнопольные изображения монокристаллических частиц кубического алмаза.

На микроэлектроннограммах от различных участков образцов видны единичные точечные отражения, которые могут быть отнесены к другим углеродным структурам.

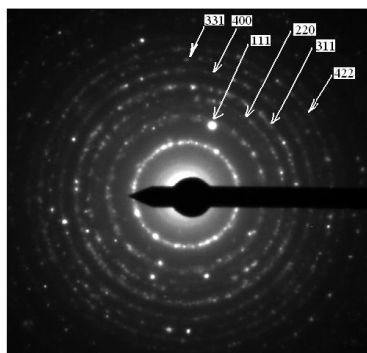


Рис. 1. Микроэлектроннограмма НА из импульсной плазмы

Таблица 1.

Данные расчета межплоскостных расстояний НА по электроннограмме

| Радиус кольца, мм | Межплоскостное расстояние, d (Å <sup>0</sup> ) | Отнесение |  |
|-------------------|--|-----------|--|
|                   |  | NKL       | Литературные данные d (Å <sup>0</sup> ) [10] |
| 13                | 2,06   | 111       | 2,06   |
| 21,17             | 1,265  | 220       | 1,26   |
| 24,91             | 1,075  | 311       | 1,07   |
| 30,06             | 0,891  | 400       | 0,87   |
| 32,66             | 0,82   | 331       | 0,81   |
| 36,79             | 0,728  | 422       | 0,72   |

Примечание: параметр кристаллической решетки НА a = 3,56 Å<sup>0</sup>

Спектры КР образца НА, полученной из импульсной плазмы в воде, показаны на рис. 2.а. Очень хорошо видна асимметричная полоса с максимумом 1580 см<sup>-1</sup> и пик, нанокристаллического алмаза 1322 см<sup>-1</sup>.

Как правило, подобную картину, наблюдаемую в спектрах КР углеродных материалов, интерпретируют, исходя из представлений о sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>- связанном углероде. Известно, что изменения в спектрах КР углеродных материа-

лов, происходящие вблизи 1600см<sup>-1</sup> отражают изменения в структуре и размерах sp<sup>2</sup> связанного углерода. Пик с максимумом на частоте 1580см<sup>-1</sup> хорошо совпадает с максимумом в функции плотности состояний углерода, что указывает на присутствие в образце аморфной графитовой фазы.

Аналогичные результаты получены авторами работы [11], которые использовали образцы двух типов, приготовленные из детонационного углерода, полученного с использованием различных способов охлаждения продуктов детонации: газовое охлаждение CO<sub>2</sub> (сухой синтез Dry); водяное охлаждение (водный синтез Wet). Очистку продуктов детонации производили обработкой водным 50%-ным раствором HNO<sub>3</sub> при температуре 240-260° С.

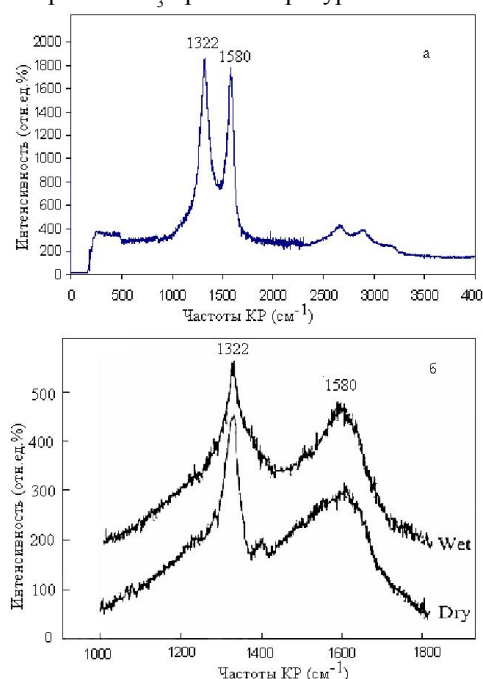


Рис. 2. Спектры КР образца НА из импульсной плазмы в воде (а) и полученные Dry и Wet способами детонационного синтеза [11].

На рис. 2.б. представлены спектры КР образцов НА, полученных сухим и водным синтезом. На спектре КР, наряду с яркой линией нанокристаллического алмаза при 1322см<sup>-1</sup>, отчетливо видны признаки упорядоченной sp<sup>2</sup> - фазы (интенсивные полосы при 1350 и 1580 см<sup>-1</sup>).

Исходя из рассмотренных выше принципов, можно сделать вывод, что фазовый состав и структура полученных образцов особо не различаются, можно отметить только то, что при водном охлаждении образцы НА приобретают упорядоченную структуру.

Электронно-микроскопическими исследованиями подтверждено, что НА, полученный из импульсной плазмы в воде представляет собой набор моно-кристаллических частиц размерами 1-10нм (рис. 3.а). Встре-

чаются также частицы больших размеров, вплоть до 20 нм (рис. 3.6). Согласно данным авторов [12] частицы НА являются тетраэдрами, прямоугольными призмами и октаэдрами, декаэдрами

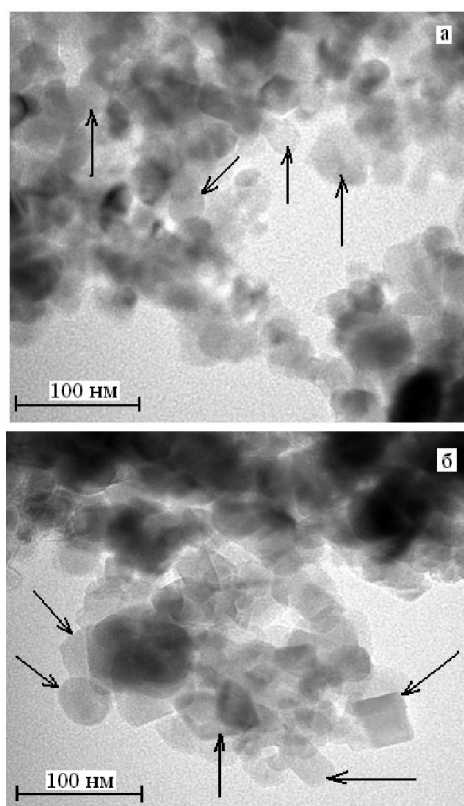


Рис. 3. ПЭМ ВР изображение НА, после очистки полученной из импульсной плазмы в воде.

и икосаэдрами. Основной составляющей в нашем образце являлись частицы трех- и четырехугольного профилей. Частицы размерами более 7 нм имеют хорошо выраженную правильную огранку или представляют собой сростки единичных частиц.

Из полученных данных следует, что частицы НА из импульсной плазмы представляют собой объемные нанокристаллы правильного габитуса.

В образце, полученном из импульсной плазмы в воде помимо кристаллов НА обнаружен аморфный углерод. Он входит в состав трудноудаляемых примесей, которые могут находиться на поверхности частиц НА или быть замурованными в их порах. Часть этих примесей обязательно находится в составе функциональных поверхностных групп, т.е. являются неотъемлемой частью надмолекулы НА, подобно тому как кислород, азот входят в состав функциональных производных углеводородов. Функциональные группы можно разрушить, заменить на другие, но они всегда присутствуют на поверхности НА, так же как и на микрокристаллах и зернах порошков алмаза других типов. Наличие большого количества функциональных поверх-

ностных групп приводит к тому, что наноразмерные алмазы склонны к агрегации с образованием различных структур.

Авторами работы [13] обнаружена в НА связанная и сорбированная вода, которая не удаляется даже при 393 К. Очевидно, такая вода замурована в порах, образовавшихся при агрегации частиц.

Отмечаемое во многих работах, влияние способа охлаждения алмазосодержащей системы на состав и количество функциональных групп на поверхности частиц НА, очевидно, обусловлено тем, что у алмазных частиц образуются оболочки с разным соотношением углерода в  $sp^2$  и  $sp^3$  - состояниях и, следовательно, с различными возможностями образования функционального покрова.

Результаты последних исследований позволяют представить элементарный кластер НА в виде ядра с решеткой алмаза размером 40-50 Å, находящегося внутри оболочки, существенно отличающейся по структуре от ядра. Толщина оболочки составляет 4-10 Å и зависит от параметров технологического процесса. Кластерная структура материала - следствие кратковременности детонации [14].

На рис. 4. приведена электронная микрофотография образца НА, полученного из импульсной плазмы в воде, выполненная в просвечивающем режиме. Хорошо видны участки агрегатов, состоящие из отдельных кластеров. Эти кластеры обладают формой, наиболее близкой к той, которую имели исследованные в [15]. Кластеры НА - сферические частицы с явно выраженными границами. Характерная сетчатая структура образуется из-за наложения двух и более кластеров с разными направлениями решеток. Наблюдаемое расстояние между плоскостями ( $L=2,05 \text{ Å}$ ) может быть использовано как масштабная мера позволяющая рассчитать размер кластера ( $d=52 \text{ Å}$ ). Структуры наблюдаемых агрегатов плотные (характерно отсутствие видимых пустот между границами кластеров), отсутствуют также отдельно расположенные кластеры. Наблюдаемая на приведенном снимке толщина оболочки кластеров  $S=4-7 \text{ Å}$ . Оболочка имеет относительно гладкую поверхность и, как и предполагалось, не имеет выраженной упорядоченной структуры, т.е. в образце содержится не только кристаллическая, но и аморфная фаза. Известно, что НА обладают высокой дефектностью. Но это относится не ко всей частице НА.

По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в ядре частицы атомы углерода имеют правильное расположение, а на периферии микроблоков НА обнаруживается разупорядочение алмазной структуры. Авторами работы [16] показано, что монокристаллическое ядро НА

бездефектно, деформирована лишь оболочка алмазной частицы.

Известно, что условия охлаждения продуктов синтеза в различных технологических способах последующей очистки алмазов влияют на соотношение атомов углерода в состояниях  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизации в оболочке, т.е. на структуру и химический состав данной оболочки. Различия наблюдаются не только в химическом составе оболочек, но и в числе слоев углерода и расстояний между ними. Наличие неалмазного углерода в частицах НА экспериментально подтверждено также авторами работы [17].

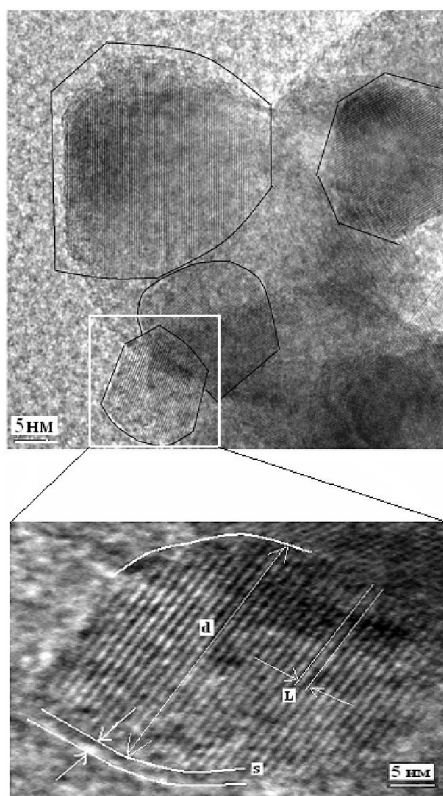


Рис. 4. ПЭМ ВР изображение кластеров НА полученной из импульсной плазмы в воде.

**Выводы.** Таким образом, с использованием энергии импульсной плазмы создаваемой в водной среде, нам удалось синтезировать наноалмазы и выделить из состава сажи.

**Литература:**

1. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // Успехи химии. -2001. - Т. 70, № 7. - С. 687-708.

2. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Волошин М. Н. детонационные алмазы в Украине // Физика твердого тела. - 2004.- Т. 46, вып. 4. - С. 585-590.

3. Pape composition of the product of graphite destruction in impulse plasma in liquid / U.A. Asanov, S.K. Sulaimankulova, Zh.K.Zhasnakunov, Omurzak uulu E./Хим.Журн.Казахстана.-2004.- №1.-С.145-148.

4. Жаснакунов Ж.К., Абдыкеримова А.С., Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Превращение фуллерита при высоких давлениях и температурах. Известия НАН КР. -2005. - №2 - С. 51-56.

5. Пат.828, Кл.С01В31 / 02.Способ получения фуллеренсодержащих саж/ Ж.К. Жаснакунов, С.К.Сулайманкулова, У.А. Асанов. Оpubл. 31.10.2005 г.

6. Крук В. Б. Химическая стойкость синтетических алмазов к воздействию минеральных кислот и жидкофазных окислителей. Синт. алмазы: Н-произв. сб.- 1975.-Вып.3(39).-С.13-15.

7. Пуятин А.А., Никольская И.В., Калашников А.А. Химические методы извлечения алмазов из продуктов синтеза//Сверхтверды материалы. 1982. - №2. - С.20-23.

8. Веселовский В. С. Углерод, алмазы, графит и угли и методология их исследования. - М.; -Л.: ОНТИ, 1936. - 176 с.

9. Phinney F. S. Rapid separation of diamond from the other forms of carbon // Science. - 1954. -Vol.120, No.6. -P.114-119.

10. Чиганова Г.А. Физико-химические свойства ультрадисперсного алмаза детонационного синтеза: дис.к.ф.-м.н.-Красноярск,1995.-135с.

11. Гинье.А. Рентгенография кристаллов - М: физматгиз, 1961.- С.604

12. Олейник Г.С.,Котко А.В.Самоорганизация частиц ультрадисперсного алмаза в условиях нагрева при высоких давлениях // Письма в ЖТФ.-2008. -Т. 34, вып.15.-С.55-60.

13. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. V.L. Kuznetsov, V.M. Titov, A.L. Chuvilinetal. Chemical physicsletters.-1994. - VoI.222, - No.4 - P.343 -348.

14. Титов В.М., Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах //Физика горения и взрыва. -1989.-Т.25, №3.- С.117-126.

15. Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Волошин М.Н. Детонационные алмазы в Украине // Физика твердого тела -2004.-Т.46, вып.4.- С.585 - 590.

16. Кулакова. И. И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства//Рос.хим.ж.-2004.-Т.48, -№ 5.-С.97-106.

17. Влияние термической, химической и вакуумной обработок на состояние поверхности и примесный состав алмазных нанопорошков детонационного и статического синтеза. А.А. Бочечка., В.С.Гаврилова, А.М. Куцай и др. Сверхтвердые матер. -2004. -. № 5. -С. 26-33.

Рецензент: д.хим.н., профессор Мурзубраимов Б.М.