

УДК 620.22

А. А. Возняковский, асп.¹; **С. В. Кидалов**, канд. физ.-мат. наук¹;
Т. С. Кольцова, канд. тех. наук²; **А. П. Возняковский**, д-р хим. наук³

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия

³ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург, Россия

ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Впервые получен порошок гибридного материала детонационный наноалмаз – углеродные нанотрубки. Методами СЭМ, рентгеноструктурного анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и динамического светорассеяния было доказано формирование углеродных нанотрубок непосредственно на поверхности детонационных наноалмазов.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, углеродная нанотрубка, гибридный материал.

Введение

Перспективными компонентами современного материаловедения являются аллотропные формы наноуглерода: фуллереновая сажа/фуллерен, нанотрубки, графен, детонационный углерод/детонационный наноалмаз. Этому направлению материаловедения посвящено много исследований например, [1, 2]. Следует отметить, что современная тенденция материаловедения состоит в смещении интереса исследовательских групп к использованию в практике материаловедения углеродных нанотрубок (УНТ) и детонационных наноалмазов (ДНА). Формирование такой тенденции обусловлено прежде всего налаженным производством этих форм наноуглеродов в объеме, достаточном для удовлетворения реального спроса при обеспечении воспроизводимых потребительских параметров. В настоящее время российские фирмы уже готовы к масштабному производству наноуглеродов. Традиционно сохраняют лидерство в производстве детонационного углерода и ДНА СКТБ «Технолог» (г. Санкт-Петербург) и НПО «Алтай» (г. Бийск). Компания *OCSiAl* (г. Новосибирск) производит одностенные УНТ марки «*Tuball*» Институт катализа РАН (г. Новосибирск) – спектр многостенных УНТ.

Тем не менее, несоответствие теоретических прогнозов и достигнутых в материаловедении экспериментальных результатов свидетельствует, что исследования наноуглеродов еще далеки от завершения.

Так, свойства сухих порошков углеродных наноматериалов значительно отличаются от свойств индивидуальной частицы. Например, теплопроводность спеченного при высоких давлении и температуре порошка ДНА составила 10–40 Вт/(м·К) [3], что на 2 порядка ниже, чем теоретически предсказанного значения для кристаллического алмаза [4]. В настоящее время такое значительное отличие экспериментальных и теоретически предсказанных значений, как правило, связывают с процессами, происходящими на границе раздела агломератов частиц ДНА [5].

Соответственно многие исследовательские группы проводят исследования по модификации поверхности частиц наноалмазов веществами, способствующими нивелировать указанные различия. Так, успешными оказались попытки минимизировать

потери на границе раздела частиц высокодисперсного алмаза, например, металлизацией их поверхности [6, 7].

Большие ожидания связывают с получением гибридных материалов различных форм высокодисперсных углеродов. Например, в целях снижения потерь на границе раздела и достижения синергетического эффекта от совмещения свойств наноуглеродов в едином материале получен гибридный материал алмаз – УНТ [8–12]. В частности, в [12] алмазную пленку выращивали на слое УНТ, заранее сформированном на кремниевой подложке. В [9] авторы наноалмазы и УНТ CVD выращивали методом на заранее подготовленной кремниевой подложке. Недостаток редложенных методов заключался в невозможности получения гибридных материалов в виде порошков, что значительно сужает область их применения. По нашему мнению, перспективным направлением получения порошков гибридных материалов наноуглеродов является прививка УНТ непосредственно к частицам ДНА.

В связи с изложенным цель настоящей работы – разработать простую и технологичную методику получения высокодисперсных порошков гибридного материала ДНА–УНТ

Известная склонность детонационных наноалмазов к агрегации резко снижает их дисперсность и соответственно в той же степени, ограничивает области их применения. Наиболее приемлемым способом преодоления механизмов агрегации считается функционализация поверхности частиц ДНА [13, 14]. Поскольку под функционализацией ДНА, как правило, понимают гетерофазные химические процессы, следовательно, эффективная функционализация может возможна только для сухих порошков ДНА.

Экспериментальная часть

Детонационные наноалмазы. В качестве исходного материала взяли ДНА марки ТАН (СКТБ “Технолог”, г. Санкт-Петербург). Для очистки поверхности от адсорбированных веществ порошки ДНА дополнительно вакуумировали последовательно при температуре 170 и 300 °С (выдержка при каждом значении температуры 2,5 ч).

Метод электронной микроскопии. Исследовали структуру сканирующим (растровым) электронным микроскопом *Quanta 200* (фирма *FEI*).

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (SEM/EDX). Использовали микроскоп *TESCAN Mira-3M*. Определяли химический состав элементов (фаз) с помощью детекторов *WDS* и *EDS*.

Рентгеноструктурный анализ. Использовали рентгеновский дифрактометр *XRD-7000*, (CuK α -излучение, $\lambda = 0,154051$ нм) (фирмы «*Shimadzu*», Япония).

Получение гибридного материала. Для получения гибридного материала – ДНА, к поверхности которых необратимо привиты УНТ – использовали известный прием химического осаждения углерода из газовой фазы на поверхности катализатора (CCVD) [15]. Важное преимущество CCVD-метода состоит в том, что с его помощью возможно масштабирование для промышленного производства. При этом можно использовать широкий набор катализаторов при относительно невысокой температуре (600–1200 °С) реакции, а также получить на поверхности катализатора различные структуры наноуглерода (УНТ, углеродные нановолокна). Тип углеродного продукта определяется составом и способом получения катализатора, условиями его подготовки, а также реакционными параметрами (температурой, составом подводимых газов). В настоящем исследовании источником углерода служил этан. В качестве катализатора использовали кобальт, предварительно нанесенный на поверхность агломератов ДНА. Реакцию проводили при

температуре 750–850 °С в течение 20 мин. Подробно методика эксперимента описана в [16]. Прирост массы УНТ по сравнению с исходной навеской ДНА составил 38–40 %.

Определение удельной поверхности порошков. Удельную поверхность наполнителей определяли методом тепловой десорбции азота – ВЕТ, прибор *Quantachrome NovaWin* (Фирма «*Quantachrome Instruments*», США).

Результаты исследования и их обсуждение

При решении задачи функционализации поверхности ДНА учитывали, что сухие порошки ДНА представляют собой сложную иерархическую систему, простейшими элементами которой являются агрегаты частиц ДНА. Последние, в свою очередь, формируются в различной степени организованными агломератами нативных кристаллов ДНА (рис. 1).

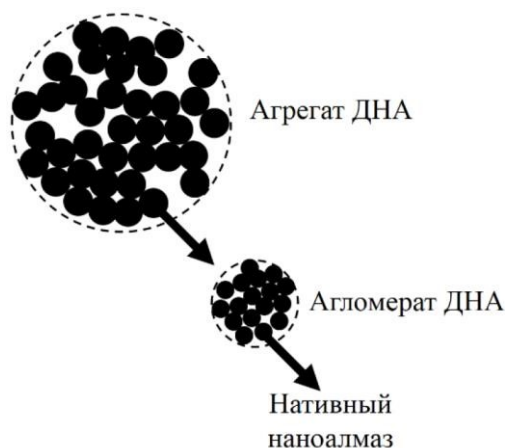


Рис. 1. Схематическое изображение структуры агрегатов сухих порошков ДНА

Основываясь на иерархической модели порошков ДНА, разработали методику равномерного нанесения катализатора роста УНТ на их поверхность. На первом этапе ионы металла-катализатора распределяли по элементам свободного объема агрегатов ДНА, а именно по поверхности составляющих его агломератов. Далее ионы катализатора восстанавливали до металла, что обеспечивало формирование соответствующих точек роста УНТ. Подготовленный таким образом порошок ДНА использовали для ССVD-формирования нанотрубок.

Микрофотографии полученного в формировании нанотрубок порошка ДНА показаны на рис. 2.

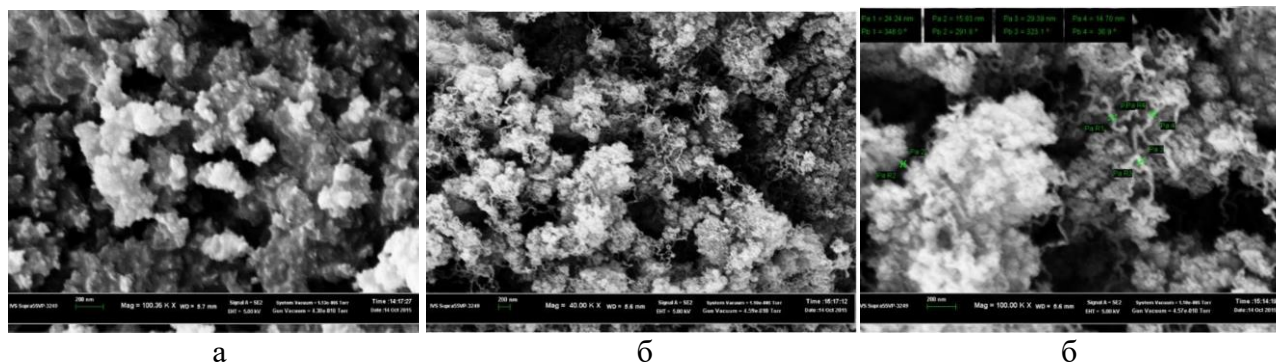


Рис. 2. Микрофотографии порошков ДНА: а – исходный порошок ДНА; б, в – порошок ДНА функционализированных нанотрубками (TDND)

Как видим, что по сравнению с исходным порошком ДНА (рис. 2 а) методом ССVD получили равномерно покрытые УНТ частицы ДНА (рис. 2 б). Исходя из внешнего вида обозначим их «колючие ДНА» или в англоязычной нотации «thorny DND» - TDND. Диаметр волокна составил 15–30 нм (рис. 2 в).

Важным этапом исследования являлось доказательство того, что получен именно новый углеродный материал, а не механическая смесь ДНА и УНТ. С этой целью получили рентгенограмму порошка TDND. Затем приготовили взвесь этого порошка в толуоле

(концентрация 1 мас.%) и озвучили ее в течение 1 ч (35 МГц). Полученную суспензию осадили на лабораторной центрифуге и дегазировали от толуола в термощкафу при температуре 200 °С. Для полученного порошка снова сделали рентгенограмму (рис. 3).

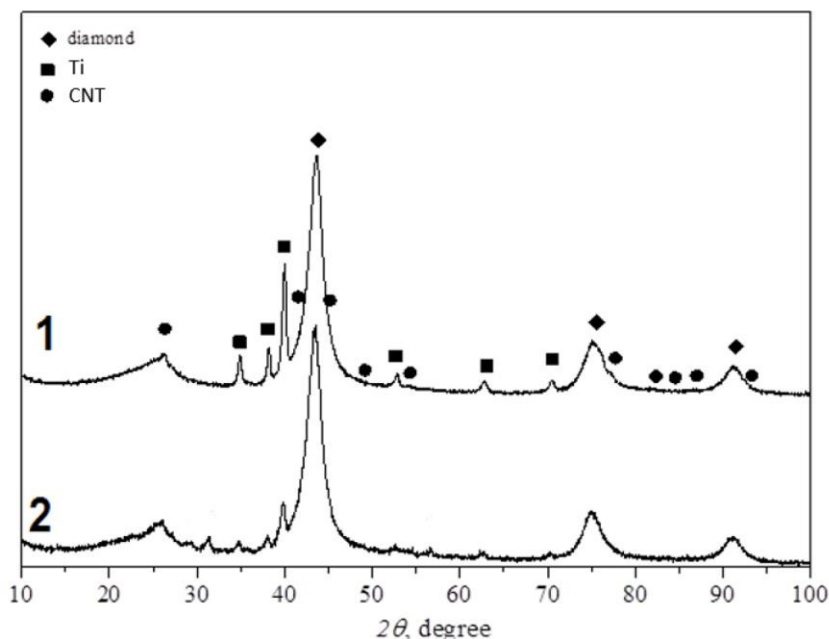


Рис. 3. Рентгенограммы порошков TDND: 1 – порошок TDND после обработки полем УЗ; 2 – исходный порошок TDND

Неизменный характер рентгенограмм непротиворечиво позволяет сделать вывод, что получен единый материал, а не механическая смесь компонентов. Отметим также, что на рентгенограмме зарегистрирован пик примеси титана. Вероятно, это связано с особенностями детонационного синтеза и очистки исследуемой марки ДНА.

Как известно, гетерофазные реакции на поверхности частиц ДНА зачастую дестабилизируют их наиболее «рыхлые» агломераты. Последнее обстоятельство обеспечивает дезагрегацию функционализированных порошков ДНА при механическом воздействии (например, поля УЗ) [17–19], что позволяет, в свою очередь, получать их устойчивые высокодисперсные суспензии.

Как показали результаты экспериментов, удельная поверхность исследованных порошков практически не зависит от модификации поверхности и составляет 250–300 м²/г как для исходных порошков ДНА, так и TDND.

Для проверки возможности перевода полученных TDND в высокодисперсную суспензию их порошок поместили в воду и выдержали в поле УЗ в течение 5 мин (20 МГц).

Структура сформированной суспензии, полученная согласно данным динамического светорассеяния, показана на рис. 4.

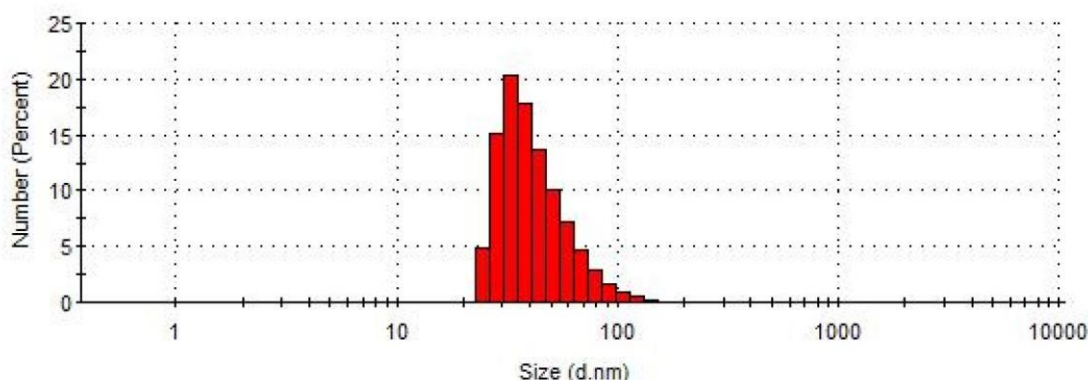


Рис. 4. Кривая распределения частиц TDND по размерам (дисперсионная среда – вода)

Как демонстрируют данные рис. 4, нам действительно удалось получить высокодисперсную суспензию порошков TDND (максимум распределения – 40 нм) в водной среде. Суспензия устойчива в течение 5 месяцев хранения. Особо следует подчеркнуть, что

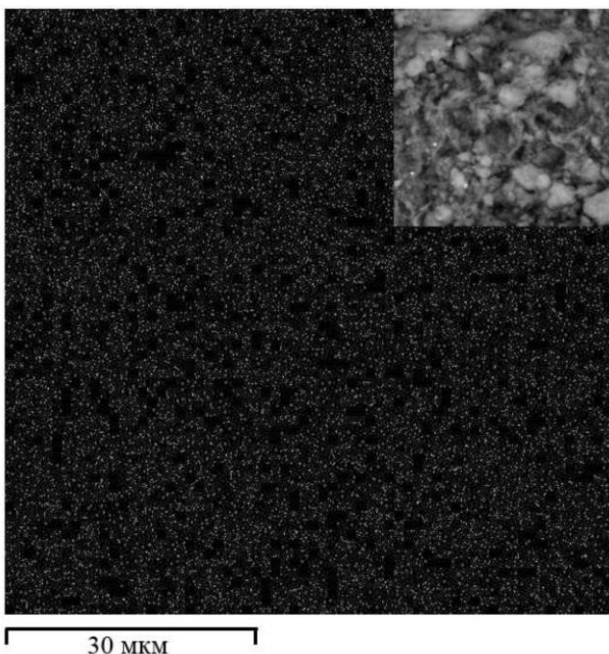


Рис. 5. Распределение катализатора (кобальта) на поверхности ДНА по данным SEM-EDX исследования. Врезка – исходное SEM-изображение порошка DND, модифицированного кобальтом

несмотря на функционализацию поверхности ДНА гидрофобными фрагментами, TDND формируют устойчивую суспензию в полярной среде воды. Вероятно, это обусловлено тем, что функционализация поверхности ДНА не затронула группы с лабильным протоном, обеспечивающих гидрофильность ДНА.

Сделанный вывод подтвердили данные SEM-EDX исследования (рис. 5). Как видим, что распределение кобальтового катализатора носит «островной» характер, оставляя существенную часть поверхности ДНА открытой.

Выводы

1. Предложен оригинальный метод нанесения катализатора роста УНТ по элементам свободного объема агрегатов ДНА.

2. Показано, что предложенная методика нанесения роста УНТ

обеспечивает «островное» нанесение катализатора без затрагивания групп с лабильным протоном.

3. Впервые получен гибридный углеродный материал ДНА и УНТ – «колючие ДНА»

Вперше отримано порошок гібридного матеріалу детонаційний наноалмазов - вуглецеві нанотрубки. Методами СЕМ, рентгеноструктурного аналізу, енергодисперсійного рентгенівської

спектроскопії і динамічного світлорозсіювання було доведено формування УНТ безпосередньо на поверхні ДНА.

Ключові слова: детонаційні наноалмази, вуглецеві нанотрубки, гібридний матеріал.

HYBRID MATERIAL OF DETONATION NANODIAMONDS AND CARBON NANOTUBES

This work is dedicated to the production of a new hybrid material powder composition of detonation nanodiamonds (DND) – carbon nanotubes (CNT). Using SEM, SEM-EDX, X-ray diffraction and DLS it has been proved the formation of CNTs directly on the DND surface.

Key words: detonation nanodiamonds, carbon nanotubes, hybrid material.

Литература

1. Mochalin V. N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Yu. The properties and applications of nanodiamonds // *Nature nanotechnology*. – 2012. – 7. – N 1. – P. 11–23.
2. Choudhary, Nitin, Sookhyun Hwang, and Wonbong Choi. Carbon nanomaterials: a review // *Handbook of Nanomaterials Properties*. – Springer Berlin Heidelberg, 2014. – P. 709–769.
3. Kidalov, S. V., Shakhov, F. M., & Vul, A. Y. Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds // *Diamond and Related Materials*. – 2008. – 17(4). – P. 844–847.
4. Slack G. A. Thermal conductivity of pure and impure silicon, silicon carbide, and diamond // *Journal of Applied Physics*. – 1964. – 35. – N 12. – P. 3460–3466.
5. New approaches to the development of hybrid nanocomposites: from structural materials to high-tech applications / V A Gerasin, E M Antipin, V V Karbyshev et al. // *Russian Chemical Reviews*. – 2013. – 82. – N 4. – P. 303–332.
6. Abyzov A. M., Kidalov S. V., Shakhov F. M. High thermal conductivity composite of diamond particles with tungsten coating in a copper matrix for heat sink application // *Applied Thermal Engineering*. – 2012. – 48. – P. 72–80.
7. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Волошин М. Н. Детонационные алмазы в Украине // *Физика твердого тела*. – 2004. – 46. – № 4. – С. 585–590.
8. Nanocrystalline diamond from carbon nanotubes / L. T. Sun, J. L. Gong, Z. Y. Zhu et al. // *Applied physics letters*. – 2004. – 84. – N 15. – P. 2901–2903.
9. Hybrid of Ultrananocrystalline Diamond and Carbon Nanotubes / X. Xiao, J. W. Elam, S. Trasobares // *Advanced Materials*. – 2005. – 17. – N 12. – P. 1496–1500.
10. Yang Q., Xiao C., Chen W., Hirose A. Selective growth of diamond and carbon nanostructures by hot filament chemical vapor deposition // *Diamond and related materials*. – 2004. – 13. – N 3. – P. 433–437.
11. Tamburri, E., Sessa, V., Rossi, M., & Barnard, A. S., Controlled evolution of carbon nanotubes coated by nanodiamond: the realization of a new class of hybrid nanomaterials / M. L. Terranova, S. Orlanducci, A. Fiori et al. // *Chemistry of materials*. – 2005. – 17. – N 12. – P. 3214–3220.
12. Shankar N., Glumac N. G., Yu M. F., Vanka S. P. Growth of nanodiamond/carbon-nanotube composites with hot filament chemical vapor deposition // *Diamond and Related Materials*. – 2008. – 17. – N 1. – P. 79–83.
13. Organic functionalization of ultradispersed nanodiamond: Synthesis and applications / Wen-Wei Zheng, Yi-Han Hsieh, Yu-Chung Chiu // *J. Mater. Chem*. – 2009. – 19. – P. 8432–8441.
14. Covalent incorporation of aminated nanodiamond into an epoxy polymer network / V. N. Mochalin, I. Neitzel, B. J. M. Etzold et al. // *ACS Nano* – 5. N 9. – P. 7494–7502.

15. Красников Д. В. Формирование активных центров катализаторов в процессах синтеза многослойных углеродных нанотрубок с контролируемыми свойствами // Дис. канд. хим. Наук. – Новосибирск, 2015. – 156 с.
16. Ляшков, А. И., Толочко, О. В., Насибулин, А. Г., Михайлов, В. Г. Получение компактного материала алюминий–углеродные нановолокна методом горячего прессования / Т. С. Кольцова, Ф. М. Шахов, А. А. Возняковский и др. // Журнал технической физики. – 2014. – 84. – № 11. – С. 47–51.
17. Гаврилов А. С., Возняковский А. П. Агибалова А. Л. Исследование полидисперсности нанодетонационных синтезов методом динамического светорассеяния // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 5. – С. 44–49.
18. Aleksenskiy A. E., Eydelman E. D., Vul, A. Y., Deagglomeration of detonation nanodiamonds // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2011. – 3. – N. 1. – P. 68–74.
19. Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A. Osawa E. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: identification and disintegration / A. Krüger, F. Kataoka, M. A. A. Ozawa et al. // Carbon. – 2005. – 43. – N 8. – С. 1722–1730.

Поступила 09.06.2016

УДК 539.89:666.233

С. А. Виноградов, канд. техн. наук¹; **Г. С. Бобровнический**, PhD²

¹Институт сверхтвердых материалов НАН Украины им. В. Н. Бакуля, г. Киев

²State University of Northern Rio de Janeiro (UENF), Advanced Materials Laboratory (LAMAV)

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИН НАРУШЕНИЯ ЦЕЛОСТНОСТИ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

На основе анализа остаточных напряжений в кристалле алмаза, выращенного методом температурного градиента, предложено объяснение возможного нарушения целостности кристалла алмаза после разгрузки ячейки камеры высокого давления.

Ключевые слова: метод температурного градиента, выращивание кристалла, остаточные напряжения, разрушение.

В настоящей работе на основе расчета остаточного напряжения кристалла алмаза, выращенного на затравке при высоком давлении и высокой температуре в условиях термодинамической стабильности алмаза, показаны возможные причины его разрушения.

Метод выращивания единичных монокристаллов алмаза методом температурного градиента широко известен. Его разработали на фирме «Дженерел Электрик» [1, 2]. Схема реакционной ячейки при использовании указанного метода показана на рис. 1.

Технологическую цепочку процесса выращивания алмаза можно в общих чертах представить в следующей последовательности:

1. Создание в реакционном объеме давления порядка 5,5 ГПа.
2. Нагрев реакционного объема до температуры порядка 1300 °С.
3. Выдержка при указанных параметрах в течение времени, необходимого для выращивания кристаллов требуемых размеров.