

## Интеркалирование ультрадисперсного алмаза в водных суспензиях

© А.Е. Алексенский, М.А. Яговкина, А.Я. Вуль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: blin@mail.ioffe.ru

Разработана методика получения порошка ультрадисперсного алмаза (УДА) с равномерным распределением примесей ионов металла по объему порошка. Равномерность и состав полученного образца УДА доказана методами рентгенографии и химическим анализом.

В последнее время одним из быстро развивающихся направлений физики фазовых переходов является изучение их особенностей для аллотропных модификаций углерода [1–4]. Это связано как с нетривиальными особенностями самого углерода — химического элемента с четырьмя сильными валентностями, так и с практической важностью изучения вопросов устойчивости углеродных материалов для технических целей. В связи с этим представляет интерес исследование процесса трансформации ультрадисперсного алмаза (УДА) в другие формы углерода или его соединения [5–7]. При этом ключевым моментом является определение факторов, которые влияют на данный процесс.

При изучении свойств алмаза уже давно установлено, что присутствие некоторых металлов существенным образом влияет на фазовые переходы углерода. Именно на этом факте основана НРНТ-технология синтеза (НРНТ — high pressure high temperature synthesis) искусственного алмаза в промышленном процессе [8]. Полного описания механизма действия металлов на фазовый переход графит–алмаз до сих пор нет, однако точно установлено, что этот механизм не сводится к простому процессу перекристаллизации (растворению термодинамически неустойчивой и выпадению устойчивой фазы в неизменном растворителе) [9–11]. Особый интерес в этом отношении представляют исследования влияния на фазовые переходы в УДА карбидообразующих элементов, таких как Fe, Co, Ni, которые широко используются в качестве катализаторов при получении УДА по технологии НРНТ. При этом ставится задача ввести примеси металлов непосредственно на поверхность кластеров, т. е. осуществить процесс интеркаляции.

Способ введения металла в УДА существенно влияет на его распределение в порошке УДА, а именно: при обычном смешивании порошков образуется система с большой неравномерностью распределения примесей, а концентрацию металлов на поверхности агрегатов УДА не удается контролировать. Таким образом, для дальнейших исследований актуальной является задача разработки метода получения сухого порошка УДА с равномерным и контролируемым распределением металла по поверхности частиц алмаза.

Нами предлагается метод равномерного введения соединений металлов в УДА. Для этого требуется перевести УДА в состояние, характеризующееся максимально

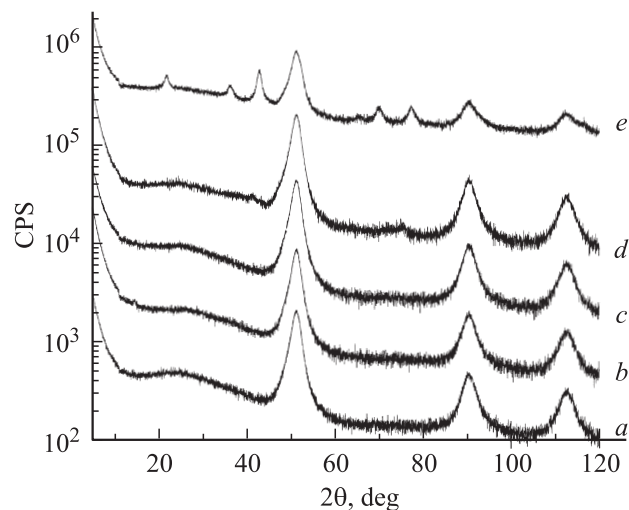
возможной дисперсностью. Как известно, в таком состоянии находятся гидрозоли УДА с дисперсной фазой, состоящей из прочных агрегатов размером 100–200 nm. Эти агрегаты содержат в единице диспергированной среды (мицелле) порядка  $10^4$ – $10^5$  кластеров УДА со средним размером около 4 nm [12]. На поверхности агрегатов идентифицированы химически связанные функциональные группы, основной из которых является карбоксильная (–COOH) [13]. Присутствие таких групп можно легко продемонстрировать с помощью рН-метрических измерений в высокоочищенных водных суспензиях УДА. Карбоксильные группы образуют с ионами тяжелых металлов соли, а поскольку концентрация карбоксильных групп на поверхности УДА примерно постоянна, при этом обеспечивается равномерность распределения ионов металла по поверхности конгломератов УДА. Естественно, что для многозарядных ионов, связывающихся с несколькими карбоксильными группами, есть основания полагать, что устойчивость поверхностных соединений повышена. При удалении воды из системы частицы коагулируют, образуя более крупные агрегаты, как и в случае чистого УДА. Но поскольку ионы металла уже связаны с поверхностью исходных агрегатов УДА, выделения солевой фазы не происходит. После высушивания образуется порошок УДА с ионами металла, интеркалированными на поверхности.

Практическое осуществление процесса легирования заключается в следующем.

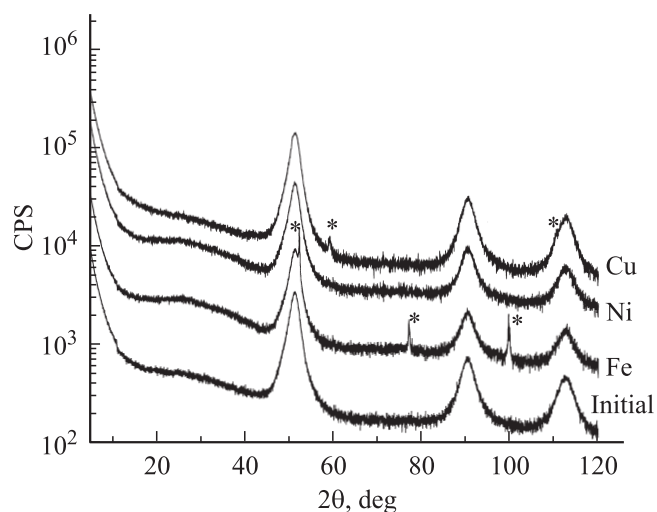
1) Приготавливается водный раствор металлической соли; в нашем конкретном случае 0.1 М раствор ацетатов или нитратов металлов (железа, кобальта, никеля, меди).

2) Растворы после приготовления смешиваются со слабокислой суспензией УДА с концентрацией около 5 wt.% и значением рН = 3–4. Предпочтительным является использование высокочистого УДА, например полученного ионообменной очисткой.

3) Суспензия промывается дистиллированной водой, отстаивается и высушивается. После осаждения по цвету осветленной жидкости можно качественно оценить степень перехода металла в связанную с УДА форму. При отсутствии характерной окраски металлических ионов можно сделать вывод о количестве поглощенной примеси.



**Рис. 1.** Дифрактограммы исходного порошка УДА (a) и порошков УДА, интеркалированных медью (b), никелем (c), железом (d) и кобальтом (e).



**Рис. 2.** Дифрактограммы порошков УДА после отжига в водороде при 500°C. Звездочкой отмечены максимумы металлосодержащих фаз.

Гравиметрический и рентгенофлуоресцентный анализы показали, что в полученном таким образом порошке УДА может содержаться до 10% металла [14]. Вместе с тем по данным рентгеновской дифрактометрии в порошках не обнаруживается никаких других кристаллических фаз, кроме алмаза.

Как видно из рис. 1, дифракционные кривые для полученных порошков содержат лишь максимумы, отвечающие УДА, тогда как после термического воздействия (500°C) на интеркалированный порошок УДА в водородной среде на дифрактограммах проявляются отражения от металлосодержащих фаз интеркалируемых примесей (рис. 2). Этот факт находит объяснение только при предположении, что металлические примеси распределены

равномерно в порошке УДА, а термическое воздействие приводит к агломерации примесей в рентгенодетектируемые металлосодержащие фазы.

## Список литературы

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press (1996).
- [2] D. Ugarte. Nature **359**, 22, 707 (1992).
- [3] Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki, X.-X. Bi, M. Dresselhaus, M. Endo. J. Phys. Soc. Jap. **69**, 3, 754 (2000).
- [4] N.R. Greiner, D.S. Phillips, J.D. Johnson, F. Volk. Nature **333**, 440 (1988).
- [5] V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Yu.V. Butenko, I.Yu. Mal'kov, V.M. Titov. Chem. Phys. Lett. **222**, 343 (1994).
- [6] A.E. Alexenskii, M.V. Baidakova, A.Ya. Vul', V.Yu. Davydov, Yu.A. Pevtsova. Phys. Solid State **39**, 1125 (1997).
- [7] F. Banhart. J. Appl. Phys. **81**, 8, 3440 (1997).
- [8] P. Wesolowski, Y. Lyutovich, F. Banhart, H.D. Carstanjen, H. Kronmuller. Appl. Phys. Lett. **71**, 14, 1948 (1997).
- [9] N. Setaka. In: Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology / Ed. K.E. Spear, J.P. Dismukes. John Wiley & Sons, Inc. (1994). P. 57–90.
- [10] G. Bocquillon, C. Bogicevic, C. Fabre, A. Rassat. J. Phys. Chem. **97**, 12924 (1993).
- [11] А.Я. Вуль, В.М. Давиденко, С.В. Кидалов, С.С. Ордянян, В.А. Яшин. Письма в ЖТФ **27**, 9, 72 (2001).
- [12] Ф.З. Бадаев, О.А. Беседина, П.М. Брыляков, В.Д. Губаревич, Г.В. Сакович. ДАН СССР **310**, 402 (1990).
- [13] L.M. Martinov, Y.I. Nikitin. Colloid Journal USSR **52**, 245 (1990).
- [14] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, М.А. Яговкина, А.Я. Вуль. Сб. тез. Междунар. симп. „Детонационные наноалмазы: получение, свойства и применения“. СПб (2003). С. 75.