

06.5

Морфология и структурное состояние частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза

© П.П. Шарин¹, А.В. Сивцева¹, В.И. Попов²¹ Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова при ФИЦ „Якутский научный центр СО РАН“, Якутск, Россия² Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия
E-mail: psharin1960@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 31 октября 2019 г.

Принято к публикации 7 ноября 2019 г.

С помощью комплекса высокоразрешающих методов показано, что в отличие от нанопорошка детонационного синтеза, состоящего в основном из близких по размеру и изометрических частиц, частицы нанопорошка, полученные измельчением природного алмаза, имеют более широкий разброс по размерам и преимущественно пластинчатую форму. Первичные частицы нанопорошка, полученного измельчением, так же как и наноалмазы детонационного синтеза, состоят из алмазных ядер, имеющих кубические кристаллические решетки, окруженные оболочками со сложными структурами, образованными из атомов углерода в sp^2 -состоянии и примесей. Установлено заметное увеличение межатомных расстояний в нанодисперсных кристаллах алмаза по сравнению с таковыми для крупных кристаллов алмаза.

Ключевые слова: измельчение, наноалмазы, структура нанокристалла, оболочка, межатомное расстояние.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.03.48993.18045

Изучение структуры первичных частиц нанодисперсных алмазных порошков, сочетающих уникальные механические, оптические и электронные свойства с биосовместимостью и необычными физико-химическими свойствами их поверхности, привлекает интерес с точки зрения как фундаментальной, так и прикладной науки [1]. Из двух альтернативных подходов получения наноструктурных материалов на данный момент наиболее используемым при синтезе наночастиц алмаза является так называемый подход „снизу вверх“, основанный на процессе соединения атомов углерода в нанокристаллы алмаза при детонации углеродсодержащих взрывчатых веществ в замкнутом объеме с отрицательным кислородным балансом [1–3]. Однако метод детонационного синтеза имеет ряд недостатков, связанных с применением дорогостоящих взрывных камер и не менее затратными и сложными технологическими процессами извлечения и очистки наночастиц алмаза из сопутствующих продуктов синтеза. Альтернативный подход „сверху вниз“, основанный на измельчении крупных алмазов природного происхождения или статического синтеза, в сочетании с методами центрифугирования является сравнительно простым и управляемым способом производства нанокластеров алмаза и может обеспечить получение наночастиц алмаза с контролируемыми и воспроизводимыми характеристиками [1,4]. При измельчении в качестве исходного материала предпочтительно использование природных алмазов, поскольку по сравнению с синтетическими алмазами они содержат малое количество металлических или иных примесей и дефектов.

Цель настоящей работы — изучение и сравнительный анализ морфологии и структурных характеристик первичных частиц нанопорошков, полученных двумя способами: механическим измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза.

Нанопорошок из природного алмаза (ПНА) получен измельчением при помощи вибрационной мельницы (в режиме мокрого помола), в которой мелющими элементами служили стальные шарики диаметром 6–11 мм [5]. В качестве исходного сырья использовалась фракция ($-40\mu\text{m}$) микропорошка природного алмаза. Химическая очистка нанопорошка от примесей, образующихся в процессе измельчения, проводилась путем их последовательной обработки в кипящих смесях кислот HNO_3 и H_2SO_4 , HNO_3 и HCl , а затем раствором NaOH с последующей многократной промывкой дистиллированной водой. Для снижения потерь нанодисперсных частиц алмаза при смене реактивов и промывке их водой использовались лабораторная центрифуга марки Jouan C3i и ультразвуковой диспергатор марки Fritsch Laborette 17. Выход наночастиц алмазного порошка в сухом виде после измельчения, химочистки и сушки составил 78–85% от веса исходного природного алмазного сырья. Полученный сухой нанопорошок ПНА имеет светло-серый цвет, тогда как нанопорошок детонационного синтеза (ДНА) марки УДА-С-ГО производства ФНПЦ „Алтай“, использованный в качестве образца при проведении сравнительных исследований, окрашен в коричневый цвет.

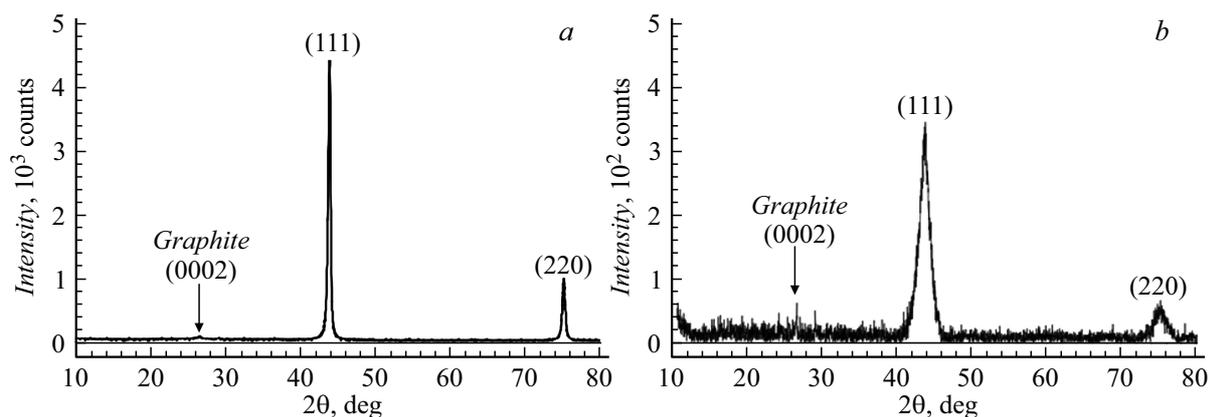


Рис. 1. Дифракционные спектры образцов нанопорошков ПНА (а) и ДНА (б).

Плотности нанопорошков ПНА и ДНА, измеренные методом жидкостной пикнометрии, составили соответственно ~ 3.05 и $\sim 2.95 \text{ g/cm}^3$, что значительно ниже теоретической плотности алмаза (3.5154 g/cm^3) и плотности крупных природных кристаллов алмаза, которая в зависимости от содержания в них примесей колеблется в пределах $3.30\text{--}3.60 \text{ g/cm}^3$ [1,3]. Значения удельной поверхности нанопорошков ПНА и ДНА, определенные методом Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) по данным измерений низкотемпературной адсорбции молекул азота (77 К), составили соответственно ~ 33.4 и $\sim 338.6 \text{ m}^2/\text{g}$. Размеры первичных частиц нанопорошков, измеренные методами рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР), были равны соответственно для частиц ПНА ~ 25.9 и $\sim 24.0 \text{ nm}$, для частиц ДНА ~ 5.0 и $\sim 5.6 \text{ nm}$. В зависимости от метода определения средний размер первичных частиц ПНА в ~ 4.29 раза (МРР) или ~ 5.18 раза (РФА) превышает размеры частиц ДНА, тогда как значения их удельной поверхности различаются более чем в 10 раз, что указывает на существенное различие формы их первичных частиц. Аналитическая обработка полученных с помощью высококоразрешающих просвечивающего (ПЭМ) (Titan 80-300 FEI, США) и растрового (РЭМ) (JSM-6480LV, JEOL, Япония) электронных микроскопов прямых ПЭМ- и РЭМ-изображений образцов нанопорошков позволила установить, что в отличие от нанопорошка ДНА, состоящего из близких по размеру частиц в основном ($\sim 84\%$ от всего количества подвергнутых обработке) изометрических форм (сфера или куб), нанопорошок ПНА содержит частицы, имеющие не только более широкий разброс по размерам, чем частицы ДНА, но и преимущественно пластинчатую форму ($\sim 74\%$ от всех частиц подвергнутых обработке). Оценка по эвристической формуле

$$D = k/(\rho S_{\text{BET}}),$$

связывающей размер частиц D , удельную поверхность S_{BET} , плотность ρ при коэффициенте k , равном 2 (для

частиц, имеющих пластинчатую форму) или 6 (для частиц, имеющих сферическую форму), дает для D результаты, удовлетворительно совпадающие со средними размерами частиц ПНА и ДНА, определенными методами РФА и МРР.

На рис. 1 приведены дифракционные спектры, полученные с помощью дифрактометра ARL X'Tra фирмы Thermo Fisher Scientific (Швейцария) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$). Наблюдаемые четкие пики в спектре нанопорошка ПНА при углах $2\theta \sim 43.89$ и $\sim 75.25^\circ$ и в спектре нанопорошка ДНА при углах $2\theta \sim 43.62$ и $\sim 75.21^\circ$ соответствуют дифракции рентгеновского излучения на атомных плоскостях (111) и (220) кристаллической решетки алмаза. Едва заметные линии в спектрах ПНА и ДНА при углах 2θ , равных ~ 26.44 и $\sim 26.56^\circ$, соответствуют дифракции рентгеновского излучения на плоскости (0002) решетки графита [6]. В табл. 1 представлены параметры структуры первичных частиц нанопорошков ПНА и ДНА, полученные в результате аналитической обработки их дифракционных спектров. Межплоскостные расстояния решеток d_{hkl} нанокристаллов рассчитывались по формуле Вульфа–Брэгга

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda.$$

Для сравнения в табл. 1 также приведены структурные параметры массивного кристалла алмаза из базы данных [7].

На рис. 2 показаны изображения нанокристаллов ПНА (а) и ДНА (б), полученные в режиме светлого поля с помощью высококоразрешающего ПЭМ. На средней вставке на рис. 2, а приведены РЭМ-изображения частиц ПНА, имеющих преимущественно пластинчатую форму. На ПЭМ-изображениях четко видны и разрешены ряды атомных плоскостей (111) и (220) нанокристаллов ПНА и ДНА, являющихся составными элементами системы плоскостей, формирующих кубическую кристаллическую решетку алмаза. Получение качественных ПЭМ-изображений позволяет определить по ним структурные

Таблица 1. Значения углов сканирования (2θ), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), физического уширения (β), параметров решетки (a) для крупного кристалла алмаза, нанокристаллов ПНА и ДНА

Индексы Миллера	Массивный кристалл алмаза			ПНА				ДНА			
	2θ , deg	d_{hkl} , Å	a , Å	2θ , deg	d_{hkl} , Å	β , deg	a , Å	2θ , deg	d_{hkl} , Å	β , deg	a , Å
111	43.93	2.059	3.567	43.89	2.061	0.37	3.569	43.62	2.073	1.84	3.581
220	75.29	1.261		75.25	1.262	0.38		75.21	1.262	2.05	

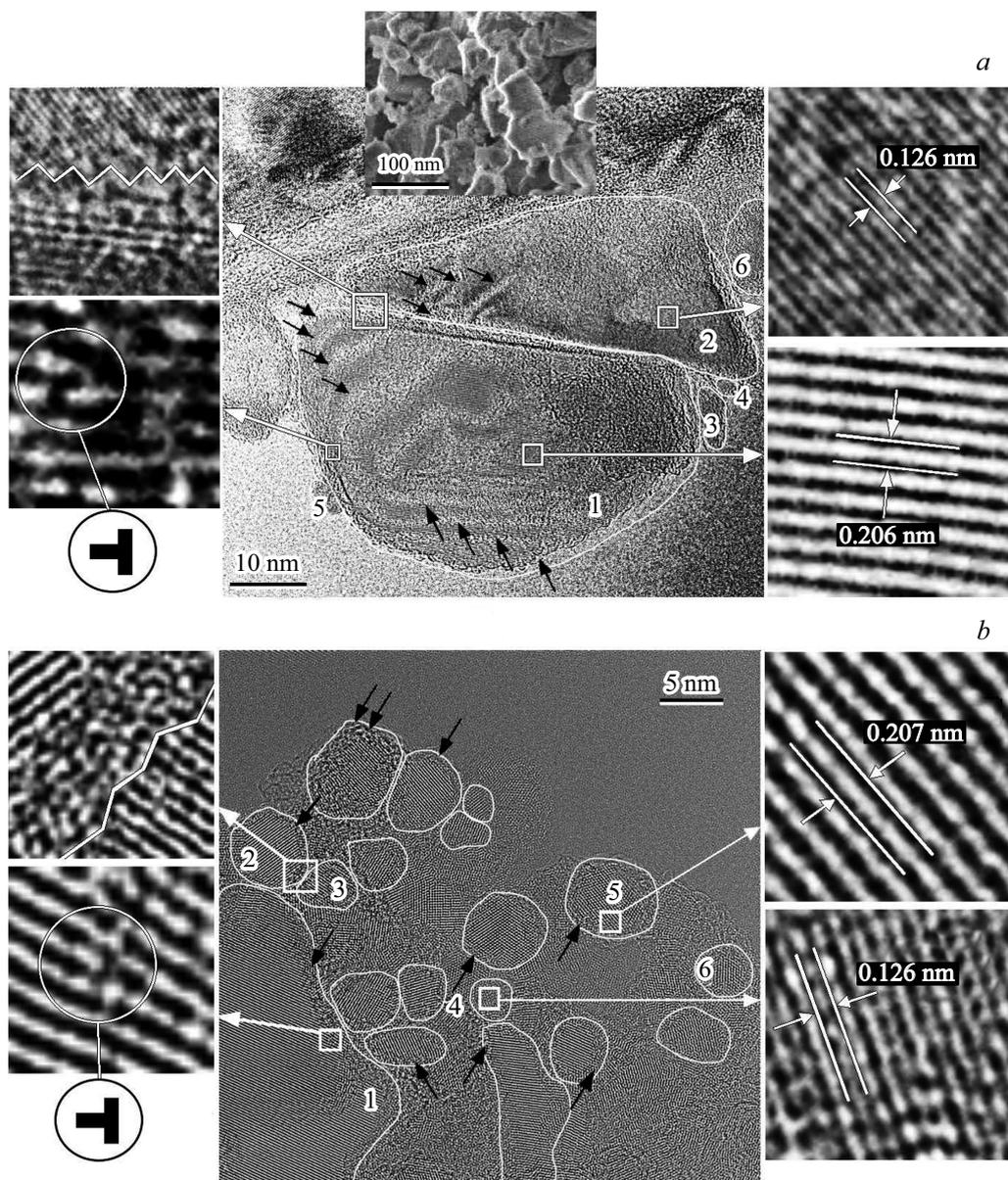


Рис. 2. Изображения атомной структуры первичных частиц нанопорошков ПНА (а) и ДНА (б), полученные с помощью высокоразрешающего ПЭМ в режиме светлого поля при различных увеличениях. Цифрами обозначены номера нанокристаллов, структурные параметры которых приведены в табл. 2.

параметры нанокристаллов, выявить и идентифицировать в них наличие дефектов. В табл. 2 приведены структурные параметры нанокристаллов ПНА и ДНА, определенные исходя из ПЭМ-изображений на рис. 2.

Заметим, что средние значения d_{hkl} нанокристаллов ПНА и ДНА, определенные по их ПЭМ-изображениям, хорошо согласуются с данными, полученными из анализа их дифракционных спектров. Как следует из табл. 2,

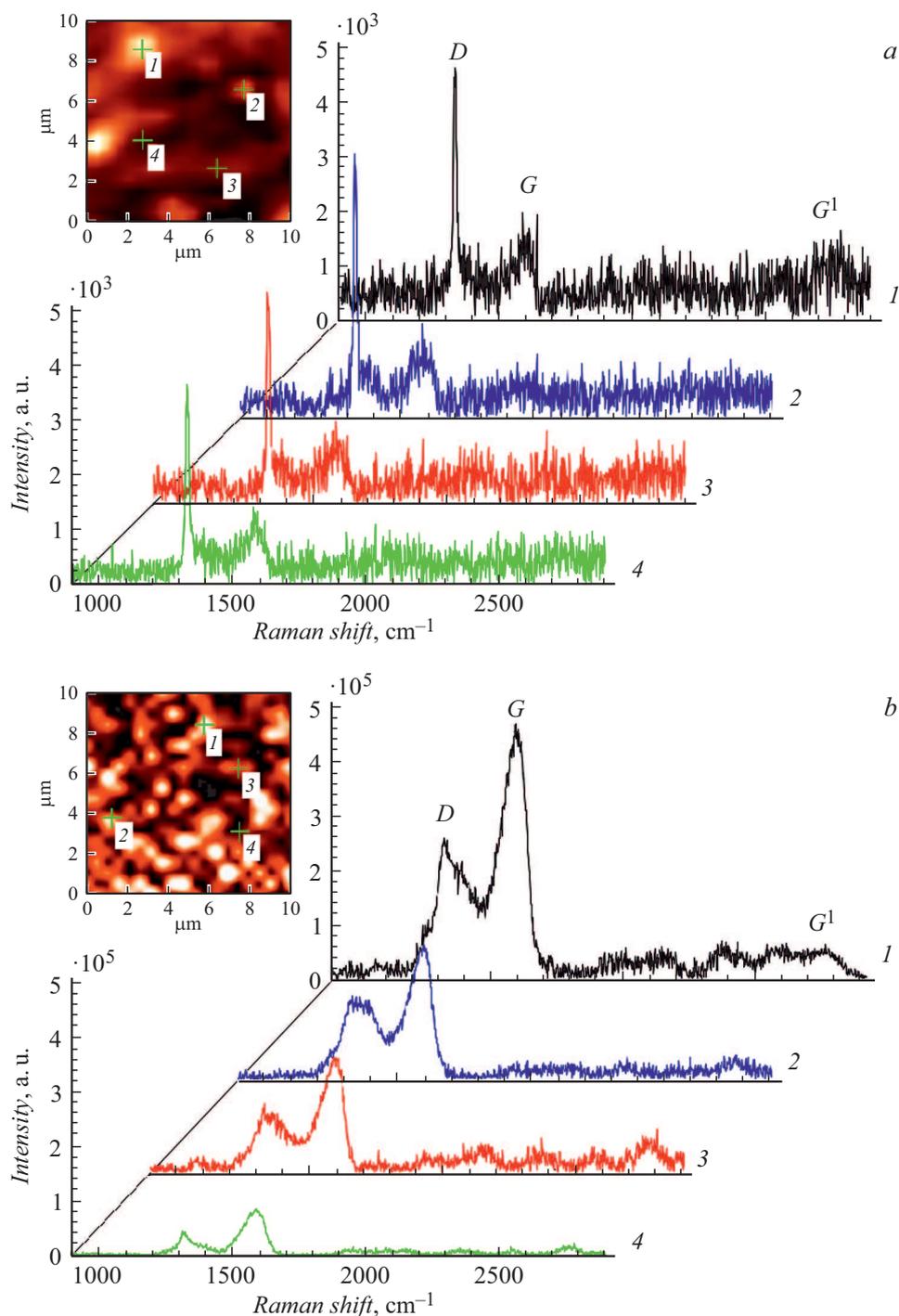


Рис. 3. Двумерные (2D) изображения карты спектров комбинационного рассеяния нанопорошков ПНА (а) и ДНА (b) и вид спектров в четырех произвольных точках, помеченных на карте цифрами.

средние значения d_{hkl} между рядами атомов углерода, а следовательно, и параметры решетки нанокристаллов ДНА заметно больше, чем у нанокристаллов ПНА. В свою очередь параметры решетки ПНА также заметно превышают структурные параметры решетки крупного кристалла алмаза, что указывает на заметное увеличение d_{hkl} в решетках наноалмазов по сравнению с d_{hkl} для массивного кристалла алмаза и экспериментально

подтверждает результаты, полученные в работах [8,9]. Эффект увеличения d_{hkl} наноалмазов, вероятно, вносит определенный вклад в наблюдаемое снижение плотности нанопорошков ПНА и ДНА по сравнению с плотностью крупных кристаллов алмаза. Однако снижение плотности нанопорошков по сравнению с плотностью массивного кристалла алмаза в основном обусловлено наличием оболочек, неизбежно образующихся на по-

Таблица 2. Средние значения межплоскостных расстояний d_{hkl} , количество атомных плоскостей и их пространственное расположение (индексы Миллера) в нанокристаллах ПНА и ДНА, приведенных на изображениях на рис. 2, а, б

Порядковый номер кристалла	ПНА			ДНА		
	d_{hkl} , Å	Количество атомных плоскостей	Индексы Миллера	d_{hkl} , Å	Количество атомных плоскостей	Индексы Миллера
1	2.062	154	(111)	2.071	107	(111)
2	1.262	191	(220)		25	(111)
3		41	(220)		16	(111)
4	2.062	10	(111)	1.262	8	(220)
5		14	(111)	2.071	21	(111)
6		20	(111)		10	(111)

верхности первичных частиц наноалмазов при их получении и имеющих плотность более низкую, чем кристаллическое алмазное ядро частиц нанопорошков [10]. Как видно из рис. 2, нанокристаллы ПНА и ДНА покрыты оболочками (некоторые из них выделены на рисунке черными стрелками), состоящими преимущественно из атомов углерода с sp^2 -гибридизацией, что подтверждается их спектрами комбинационного рассеяния (КР). Из рис. 3 видно, что в спектрах КР обоих нанопорошков помимо четко выраженных D -линий на частоте вблизи 1332 cm^{-1} , относящихся к углероду с sp^3 -гибридизацией и указывающих на алмазную структуру их решеток, проявляются два широкополосных пика G и G^1 , соответствующих модам атомов углерода в sp^2 -состоянии. В спектре КР проявляется также линия, известная как D -пик графита (от „disorder“ [11]), на частоте с центром $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ рядом с D -линией алмаза. Как видно из рис. 3, в спектре КР нанопорошка ПНА D -пик графита выглядит как широкополосное основание с полушириной до 90 cm^{-1} , из которого выступает узкая интенсивная D -линия алмаза с полушириной $\sim 14\text{ cm}^{-1}$, тогда как в спектре ДНА узкая D -линия алмаза едва заметна на фоне широкополосного D -пика графита. Оболочки из атомов углерода с sp^2 -гибридизацией, содержащие различные примесные атомы и функциональные группы, располагаясь по границам, служат химически активными матрицами, связывающими соседние нанокристаллы алмаза [11]. Изучение и анализ большого количества изображений высокого разрешения (более 40 снимков частиц ПНА и ДНА), аналогичных приведенным на рис. 2, позволили выявить, что наиболее часто встречающимися дефектами в нанокристаллах как ПНА, так и ДНА являются краевые дислокации (см. вставки на рис. 2).

Таким образом, частицы нанопорошка, полученного измельчением, так же как и наноалмазы детонационного синтеза, состоят из алмазных ядер, имеющих кубические кристаллические решетки, окруженные оболочками со сложными структурами, образованными из атомов углерода в sp^2 -состоянии и примесей. Установлено заметное

увеличение межатомных расстояний в нанодисперсных кристаллах алмаза по сравнению с таковыми для крупных кристаллов алмаза.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Nunn N., Torelli M., McGuire G., Shenderova O. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2017. V. 21. N 1. P. 1–9.
- [2] Верещагин А.Л. // Южно-сибирский научный вестник. 2017. № 2(18). С. 24–30.
- [3] Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 677–708.
- [4] Новиков Н.В., Богатырева Г.П. // Сверхтвердые материалы. 2008. № 2. С. 3–12.
- [5] Шарин П.П., Лебедев М.П., Яковлева С.П., Винокуров Г.Г., Стручков Н.Ф., Кузьмин С.А. // Перспективные материалы. 2014. № 4. С. 58–63.
- [6] Михеев К.Г., Шендерова О.А., Когай В.Я., Могилева Т.Н., Михеев Г.М. // Хим. физика и мезоскопия. 2017. Т. 19. № 3. С. 396–406.
- [7] http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/s_carta.php?DIAMOND+1165
- [8] Яловега Г.Э., Солдатов М.А., Солдатов А.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 7. С. 80–83.
- [9] Байдакова М.В., Кукушкина Ю.А., Ситникова А.А., Яговкина М.А., Кириленко Д.А., Соколов В.В., Шестаков М.С., Вуль А.Я., Zousman B., Levinson O. // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 8. С. 1633–1639.
- [10] Байтингер Е.М., Беленков Е.А., Брежнинская М.М., Грешняков В.А. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 8. С. 1606–1613.
- [11] Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 1. С. 83–91.