

Получение, свойства и применение фракционированных наноалмазов

© С.И. Чухаева

Российский федеральный ядерный центр–Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. акад. Е.И. Забахина,
456770 Снежинск, Челябинская обл., Россия

E-mail: Chukhaeva@mail.snz.ru

Исследованы способы диспергирования порошков наноалмазов различной степени чистоты и получения из них суспензий, пригодных для фракционирования. Представлены основные физико-химические свойства фракций, выделенных из продуктов синтеза (шихты) и очищенных наноалмазов. Обнаружено неоднородное распределение алмаза в шихте: с ростом размера частиц его доля уменьшается. Показаны преимущества применения фракционированных по размерам наноалмазов в различных областях

1. Введение

В связи с увеличением использования наноалмазов вопросам дисперсности гранулометрического состава и его постоянства в различных средах уделяется особое внимание, однако работ, посвященных исследованию влияния размеров частиц на физико-химические и эксплуатационные свойства наноалмазов, известно мало. Образование устойчивых частиц наноалмаза происходит посредством сложного многостадийного механизма [1,2]. Из-за высокой активности поверхности частиц дисперсный состав одних и тех же наноалмазов в различных средах может существенно различаться [3]. При удалении воды из таких частиц образуются прочные агрегаты, трудно поддающиеся диспергированию. Таким образом, задачами настоящей работы являются исследование способов диспергирования порошков наноалмазов различной степени чистоты с целью получения пригодных для фракционирования суспензий и изучение свойств выделенных фракций наноалмазов и продуктов синтеза (шихты).

2. Исследование способов диспергирования порошков наноалмазов

Одним из наиболее распространенных способов диспергирования порошков наноалмазов является ультразвуковая (УЗ) обработка [4]. Обнаружено, что после обработки порошков наноалмаза катионообменной смолой кроме уменьшения величины несгораемого остатка (это ранее отмечалось в [5]) наблюдается образование седиментационно-устойчивых суспензий обработанных наноалмазов вследствие более глубокой очистки от катионных примесей. Аналогичный эффект проявляется при использовании анионообменной смолы. Как известно, при простой отмывке порошков наноалмазов дистиллированной водой при различной температуре подобных эффектов не наблюдается (кроме порошков, очищенных газофазным окислением).

Для исследований использовались порошки наноалмазов производства РФЯЦ–ВНИИТФ [6]. Применявши-

еся способы обработок порошков наноалмазов можно свести к следующим схемам: базовые обработки (А — анионообменной смолой типа АВ-17П; К — катионообменной смолой типа КУ 8-2; УЗ — ультразвуком на установке УЗГ 3-10) и различные комбинации базовых обработок. Эффективность каждой схемы получения седиментационно-устойчивых суспензий контролировалась по накоплению масс осадков наноалмазов в центробежном поле центрифуги ОС-6М (СССР). На основании этих данных по уравнению (1) рассчитывались размеры частиц. Непосредственно перед проведением седиментационных измерений все исследуемые суспензии разбавлялись дистиллированной водой до концентрации наноалмаза в суспензии $5\text{--}10\text{ g/dm}^3$; электропроводность таких суспензий составляла $4\text{--}8\text{ }\mu\text{S/cm}$.

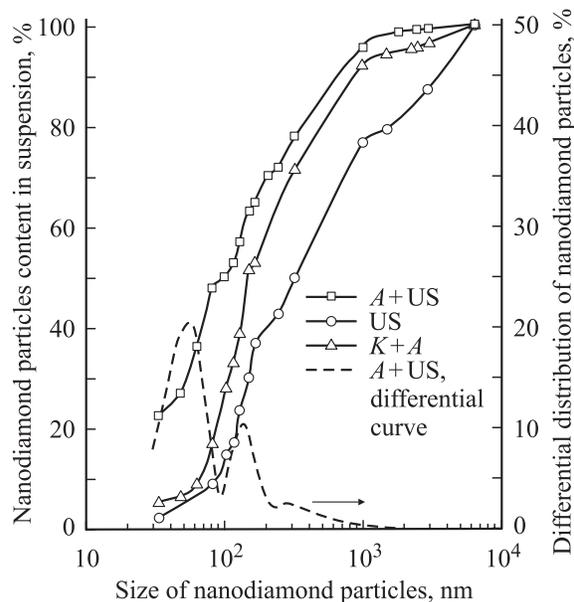


Рис. 1. Распределение частиц наноалмаза по размерам в зависимости от способа диспергирования. Кривые A + US, US, K + A соответствуют различным схемам обработки порошков наноалмазов: A + US — порошок наноалмаза обработан сначала анионообменной смолой, затем УЗ; US — только УЗ; K + A — ионообменными смолами (сначала катионообменной, затем анионообменной).

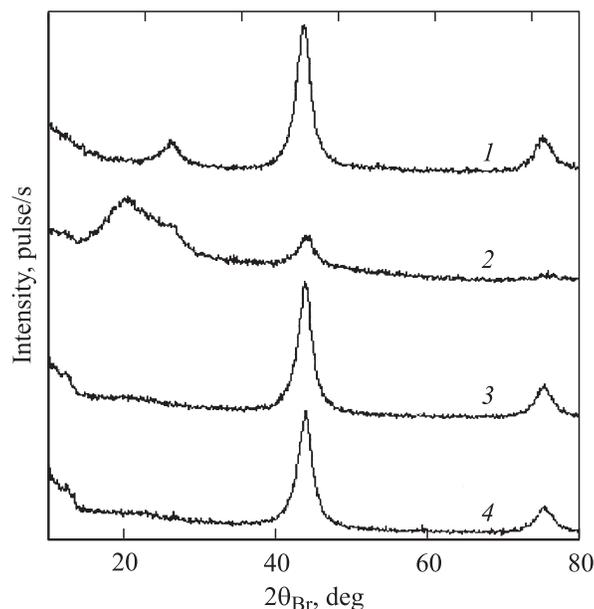


Рис. 2. Дифрактограммы фракций шихты и выделенных из нее наноалмазов. 1, 3 — дифрактограммы фракции 3, 2, 4 — дифрактограммы фракции 1.

Учитывая результаты микроскопических исследований порошков производства РФЯЦ–ВНИИТФ, подтверждающих форму кристаллитов наноалмазов, близкую к сферической, и данные исследований [7,8], для расчета размеров частиц (точнее, эквивалентного радиуса) мы использовали уравнение Тальбо–Сведберга для сферических частиц

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)\omega^2} \frac{\ln(h_2/h_1)}{t}}, \quad (1)$$

где r — радиус сферической частицы [m], η — вязкость дисперсионной среды [Pa·s], ρ и ρ_0 — соответственно плотности наноалмаза и дисперсионной среды [kg/dm³],

ω — угловая скорость вращения ротора центрифуги ($\omega = 2\pi n$, n — число оборотов в секунду), $(h_2 - h_1)$ — расстояние движения частицы в центробежном поле [m], t — время осаждения частицы с уровня h_1 на уровень h_2 [s].

На рис. 1 представлены кривые распределения частиц наноалмаза по размерам для образца, приготовленного смешиванием равных количеств порошков семи промышленных партий после 4 и 6 лет хранения.

При анализе полученных экспериментальных данных были сделаны следующие выводы:

1) наиболее дисперсные суспензии наноалмазов получают только при сочетании обработок УЗ и ионообменными смолами; 2) обработка только ионообменными смолами более эффективна, чем обработки УЗ, при режимах, обеспечиваемых типом и настройками использованного генератора. Кроме того, перед седиментационными измерениями необходимо проводить дополнительную очистку водной фазы суспензии от примесей ионов, выделившихся в результате УЗ-диспергирования.

3. Выделение фракций из наноалмазов различной чистоты

На основании анализа кривых распределения частиц наноалмаза по размерам частицы были условно разделены на три фракции. Ряд результатов такого фракционирования приведен в [6]. Аналогичным образом были выделены фракции шихты из продуктов синтеза наноалмазов. В табл. 1 представлены основные физико-химические характеристики фракций, выделенных из серийных наноалмазов, а в табл. 2 — аналогичные данные для фракций, выделенных из шихты.

Согласно данным рентгеновской дифракции (рис. 2), в выделенных фракциях шихты наблюдается не только различное содержание алмаза, но и отличия в структуре неалмазного углерода. Так, для фракции 3 присут-

Таблица 1. Физико-химические свойства фракций, выделенных из серийных наноалмазов производства РФЯЦ–ВНИИТФ

Параметр	Фракция 1	Фракция 2	Фракция 3
Диапазон размеров, nm	250–7000	100–250	5–100
Внешний вид	Светло-серый, легко рассыпающийся порошок	Серый порошок	Черные кристаллоподобные образования
Пикнометрическая плотность, g/cm ³	3.2	3.25	3.3
Несгораемый остаток, %	1.6	1.3	0.9
Окисляемый углерод, %	1.0	1.5	1.9
Вязкость водной суспензии (концентрация наноалмаза 10 g/l; 20.0°C), mPa·s	1.04	1.07	1.12
Электрокинетический потенциал ξ , mV	+16	+32	+41
Удельная поверхность, * m ² /g	170	Не определялась	48
Сорбционная емкость по бензолу, mmol/g	17–18	15–16	12–13

* Определялась методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) по азоту в Институте сверхтвердых материалов НАН Украины; удельная поверхность нефракционированного порошка составляет 227 m²/g.

Таблица 2. Физико-химические свойства фракций шихты для производства серийных наноалмазов

Параметр	Фракция 1	Фракция 2	Фракция 3
Внешний вид	Черный, легко рассыпающийся порошок	Черно-серый, рассыпающийся порошок	Черные кристаллоподобные образования
Пикнометрическая плотность, g/cm ³	2.6–2.7	2.9	3.1
Несгораемый остаток,* %	2–3	0.4–1.0	0.1–0.5
Неалмазный углерод,** %	40–50	25	5–10
Энергия активации окисления неалмазного углерода, kJ/mol	55–60	70–75	90–95
Термостойкость, °C	160–165	200–210	> 450
Сорбционная емкость по бензолу (20°C), mmol/g	24–26	22–24	18–20

* После обработки кислотой, значение зависит от исходного содержания в шихте.

** Содержание неалмазного углерода в исходной нефракционированной шихте 76%.

стует небольшой пик, соответствующий $d = 3.376 \text{ \AA}$ (кривая 1) и принадлежащий 2H-кристаллической модификации графита с гексагональной сингонией. Для фракции 1 этот пик закрыт широким гало в интервале углов $2\theta_{Br} = 18\text{--}26^\circ$ (кривая 2), отражающим наличие аморфной составляющей. При выделении алмазов из фракций шихты расход окислителя различался в 1.5 раза, что наряду с экспериментально полученными значениями энергии активации окисления неалмазного углерода свидетельствует о различии химического состава неалмазных компонент.

4. Перспективы применения фракционированных наноалмазов

Фракционирование наноалмаза повышает его эффективность в ряде случаев. Так, в гальванических процессах золочения использование фракции 3 способствовало увеличению микротвердости покрытия примерно в 1.5 раза [9]. Для никелевых покрытий на различных металлических матрицах и в разных конструкциях гальванических ячеек использование фракции 3 обеспечило надежное увеличение микротвердости по сравнению с нефракционированным наноалмазом (табл. 3).

Пасты, приготовленные с использованием фракций 3 и 1 серийных наноалмазов, по данным, полученным в ИСМ НАН Украины, обеспечивали лучшую абразив-

ную способность по сравнению с нефракционированным наноалмазом. Съем материала с образцов кремния на уровне АСМ 0.1/0 составлял $0.26\text{--}0.28 \mu\text{m}/\text{min}$, шероховатость обработанной поверхности кремния $R_a \approx 0.03\text{--}0.1$. Для сравнения съем материала с образца кремния с использованием пасты из нефракционированного наноалмаза составил $0.05 \mu\text{m}/\text{min}$.

Добавление фракции 1 шихты в моторное масло ВЕЛС-2 в количествах 0.3–1.0% в парах трения из бронзы обеспечивало снижение коэффициента трения не менее чем в 2 раза, в то время как нефракционированная шихта проявляла абразивные свойства.

5. Заключение

Описанные способы диспергирования порошков наноалмазов позволяют получать седиментационно-устойчивые суспензии и повышать утраченную при высушивании активность наноалмазов. Обнаружение неравномерного распределения алмаза и неалмазных форм углерода и различий в физико-химических свойствах наноалмазов и шихты не только расширяет области применения наноуглеродных материалов, но и открывает новые возможности при реализации технологических процессов: удалять неалмазный углерод нужно не из всего продукта синтеза, а только из тех фракций, эксплуатационные свойства которых ухудшаются при наличии неалмазного углерода.

Автор благодарит Г.П. Богатыреву и Ю.И. Никитина за проведение экспериментальных измерений в ИСМ НАН Украины и И.В. Новикову за рентгенографические исследования.

Список литературы

- [1] А.Л. Куперштох, А.П. Ершов, Д.А. Медведев. ФГВ **34**, 4, 102 (1998).
- [2] М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий, Н.Н. Фалесев. ФТТ **40**, 4, 776 (1998).

Таблица 3. Микротвердость $HV_{0.05}$ никелевых покрытий с серийным наноалмазом (kg/mm²)

Номер образца	Вид наноалмаза в покрытии	Данные работы [10]	После двух лет использования электролита
1	Без наноалмаза	370	348
2	Фракция 1	370–420	384
3	Фракция 2	360	379
4	Фракция 3	540–560	420
5	Нефракционированный	470	365

- [3] Л.В. Агибалова, А.П. Возняковский, В.Ю. Долматов, В.В. Клобин. *Сверхтвердые материалы* **4**, 87 (1998).
- [4] Е.М. Опарин. Патент RU № 2088689.
- [5] Т.М. Губаревич, Н.М. Костюкова, Р.Р. Сатаев, Л.В. Фомина. *Сверхтвердые материалы* **5**, 31 (1991).
- [6] С.И. Чухаева, П.Я. Детков, А.П. Ткаченко, А.Д. Торопов. *Сверхтвердые материалы* **4**, 29 (1998).
- [7] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, А.Т. Дидейкин, В.И. Сиклицкий, С.П. Вуль. *ФТТ* **42**, **8**, 1531 (2000).
- [8] P.W. Chen, Y.S. Ding, Q. Chen, F.L. Huang, S.R. Yun. *Diamond Relat. Mater.* **9**, 1722 (2000).
- [9] E.N. Loubnin, S.M. Pimenov, A. Blatter, F. Schwager, P.Ya. Detkov. *New Diamond Front. Carbon Technol.* **9**, **4**, 273 (1999).
- [10] А.Д. Торопов, П.Я. Детков, С.И. Чухаева. *Гальванотехника и обраб. поверхности* **3**, 14 (1999).