

## Селективное ингибирование окисления наноалмазов в технологии очистки

© А.С. Чиганов

Отдел физики наночастиц Красноярского научного центра  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

Эффект селективного ингибирования окисления наноалмазов при нагреве детонационного углерода на воздухе использован в технологии извлечения наноалмазов из продуктов детонации. Приведены режимы очистки наноалмазов от неалмазных форм углерода в зависимости от условий синтеза.

Одной из наиболее важных проблем в технологиях очистки синтетических алмазов является их отделение от перешедшего в алмазную фазу углерода. Химические методы очистки основаны на подборе условий, в которых алмазный углерод (графит или сажа) более реакционно-способны. Как правило, различие скоростей реакций, например, окисления, объясняют различными механизмами реакций (образованием слоистых соединений графита), влиянием пористости графита или высокой поверхности сажи, значительным различием энергии активации окисления, в том числе в воздушной плазме тлеющего разряда. Углерод, конденсирующийся при детонации взрывчатых веществ, характеризуется высокой дисперсностью и дефективностью всех структур, и принципиальное отличие механизмов окисления различных форм детонационного углерода маловероятно. Эксперименты по окислению в воздушной плазме тлеющего разряда продуктов детонации смеси тринитротолуола и гексогена подтвердили специфичность поведения детонационного углерода.

Тлеющий разряд зажигали в кварцевой трубке диаметром 50 и длиной 600 мм. Расстояние между электродами изменяли от 200 до 400 мм, токи разряда — от 0.1 до 2 А. Установка была помещена в вакуумный объем (откачиваемый до  $10^{-2}$  мм Hg). Система натекающих и дифференциальных манометров позволяла поддерживать контролируемую атмосферу различных газов в интервале 1–100 мм Hg. Для снятия диффузионных ограничений исследуемые образцы помещали тонким слоем на дне плоских алундовых тиглей в зоне положительного слолба тлеющего разряда. Состав продуктов окисления анализировали рентгенофазовым анализом, стандартными методиками химического анализа, обратным хроматометрическим титрованием.

Данные по кинетике окисления детонационного углерода и составу продуктов окисления показали, что большая часть неалмазного углерода (в условиях эксперимента более 60% от его общего содержания) окисляется с высокой скоростью. Остальное количество — со скоростью, близкой к скорости окисления алмазов. При этом степень разупорядоченности структуры неалмазного углерода влияет, но не объясняет полностью эту неоднородность по реакционной способности. Скорость окисления алмазов возрастает с увеличением содер-

жания металлических примесей в исходных порошках (из взрывной камеры и детонатора), что показывает необходимость учета их каталитического влияния.

Для изучения кинетики изотермического окисления различных форм детонационного углерода кислородом воздуха были взяты образцы наноалмазов (извлеченных из продуктов детонации кипячением в смеси серной и азотной кислот) и неалмазного углерода, синтезированного в неблагоприятных для образования алмазной фазы условиях. Для удаления металлических примесей порошки обрабатывали кипячением в разбавленных кислотах. После отмывки водой и высушивания порошки характеризовались примерно одинаковыми величинами удельной поверхности (около  $270 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и металлосодержащих примесей (менее 0.5%). При термообработке на воздухе об отсутствии диффузионных ограничений свидетельствовала независимость относительной убыли массы порошков от величины навески. Эксперименты показали, что окисление всех образцов до некоторой степени превращения ( $\alpha \leq 0.3$ ) протекает подобно реакции с участием частиц, сохраняющих свою форму, что позволило использовать для расчетов скорости реакции уравнение Рогинского и Шульц. Уменьшение массы алмазных порошков при изотермическом окислении за время  $\tau$  выражается следующим образом [1]:

$$(m/m_0)^{1/3} = 1 - A\sigma_0\tau \exp(-E/RT)/3,$$

где  $m_0$  — начальная масса порошка,  $m$  — масса порошка в момент  $\tau$ ,  $A$  — константа,  $\sigma_0$  — начальная удельная поверхность порошка,  $E$  — энергия активации реакции окисления [1].

Из соответствующих температурных зависимостей скоростей реакции были найдены величина энергии активации окисления наноалмазов, составившая примерно 180 кДж/моль, и усредненная величина энергии активации окисления неалмазного углерода  $\sim 160$  кДж/моль. Полученные результаты объясняют трудность количественного сохранения алмазов при газификации неалмазного углерода термообработкой на воздухе. В очистке синтетических алмазов для избирательного окисления непревратившегося углерода традиционно применяют катализаторы. Относительно низкие температуры окисления детонационного углерода позволяют рассмотреть

Зависимость режима очистки наноалмазов от условий синтеза

Состав заряда	Среда сохранения	Средняя температура, К	Время обработки, h
Тротил/гексоген 40/60	CO <sub>2</sub>	770	2.5
	N <sub>2</sub>	740	3.0
Тротил/гексоген 60/40	CO <sub>2</sub>	770	3.0
	H <sub>2</sub> O	800	3.0
	лед (оболочка)	820	2.0
Графит + гексоген	N <sub>2</sub>	920	4.0

и другой вариант — применение селективного ингибирования окисления алмазов. Исследование влияния борсодержащих соединений на окисление детонационного углерода показало значительное замедление скорости реакции. При использовании борного ангидрида были подобраны условия полного сохранения алмазов при остаточном содержании неалмазного углерода, не превышавшем доли процента. Для выяснения механизма действия борсодержащих соединений исследовалась кинетика окисления наноалмазов и неалмазного углерода в присутствии борного ангидрида при различных температурах. Результаты показали, что величина энергии активации окисления неалмазного углерода почти не изменилась, в то время как для наноалмазов существенно возросла (до 250 kJ/mole). Селективность ингибирования окисления дает возможность разделять алмазные и неалмазные формы детонационного углерода, что было использовано для разработки способа очистки наноалмазов [2]. Оптимальные режимы очистки, включающие температуру процесса и количество борного ангидрида, зависят от характеристик детонационного углерода — соотношения алмазной и неалмазных форм, доли более упорядоченного графитоподобного углерода. В таблице приведены условия удаления неалмазного углерода, позволяющие количественно сохранить наноалмазы в зависимости от различных параметров их синтеза.

Технологический способ извлечения наноалмазов, основанный на данном методе очистки от неалмазного углерода, внедрен на опытно-промышленном участке Отдела физики наночастиц материалов КНЦ СО РАН и Красноярского государственного технического университета. На продукцию участка утверждены технические условия. Сравнение очищенных таким способом наноалмазов с алмазами других производителей проводилось и нами, и другими авторами. В [3] показано значительное замедление скорости окисления по сравнению с алмазами кислотной очистки, а также более высокая седиментационная устойчивость суспензий, приготовленных ультразвуковым диспергированием порошков в воде; в [4] — минимальный размер агрегатов частиц среди исследованных порошков. По данным авторов работ [5,6], именно эта технология дает значительный выход неагрегированных алмазных частиц размером

около 4 nm, что использовано для получения двумерных алмазных кристаллов.

Таким образом, модификация поверхности наноалмазов в процессе очистки по способу [2] может быть полезной в ряде технических применений наноалмазов.

## Список литературы

- [1] О.Н. Бреусов, В.М. Волков, В.Н. Дробышев, В.Ф. Таций. Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. Наук. думка, Киев (1984). С. 23.
- [2] Пат. № 2004491 РФ. Бюл. изобрет. 45–46, 85 (1993).
- [3] Г.А. Чиганова, А.С. Чиганов, Ю.В. Тушко. Неорган. материалы **30**, 1, 56 (1994).
- [4] А.Я. Корец, Е.В. Миронов, В.П. Мальц, Е.А. Петров, Матер. II межрегион. конф. „Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы“. Красноярск (1999).
- [5] С.В. Кухтецкий, Л.П. Михайленко. Коллоид. журн. **58**, 1, 137 (1996).
- [6] С.В. Кухтецкий, Л.П. Михайленко. ДАН **357**, 5, 616 (1997).