

ДИНАМИКА ГРАФИТИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНО- И МИКРОАЛМАЗОВ

**Н.В. Шевченко, В.А. Горбачев, В.А. Чобанян, С.К. Сигалаев, Р.Н. Ризаханов, Е.А. Высотина,
В.Д. Бланк, А.А. Голубев**

Николай Владимирович Шевченко*, Валентин Александрович Горбачев, Владимир Арсалуинович Чобанян
АО «Петровский НЦ «ФУГАС», ул. Винокурова, 24, корп. 4. Москва, Российская Федерация, 117447
E-mail: pncfugas@bk.ru*

Сергей Константинович Сигалаев, Раджудин Насрединович Ризаханов, Елена Александровна Высотина
ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», ул. Онежская, 8, Москва, Российская Федерация, 108840
E-mail: nanoctyre@kerc.msc.ru

Владимир Давыдович Бланк, Александр Александрович Голубев
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Москва,
Троицк, Российская Федерация, 108840
E-mail: blank@tisnum.ru, golubev@tisnum.ru

Исследованы характеристические особенности, свойства и фазовый состав поверхности нано- и микрокристаллов алмаза детонационного синтеза, подвергнутых графитизации. Закономерности протекания данного процесса и накопление продуктов графитизации были изучены путем применения комбинационного рассеяния света (КРС), электронной микроскопией и рентгенофазного анализа образцов микропорошков. В качестве объектов исследований были использованы образцы химически очищенных детонационных нано- и микроалмазов, полученных методом детонационного синтеза. Использованные образцы углеродных частиц исследованы в диапазоне температур 20 – 1500 °С, в атмосфере инертного газа, при различных скоростях нагревания объекта. Графитизация наноалмазов характеризуется строгими этапными превращениями, связанными с ростом КРС интенсивности пиков КРС (1350 и 1610 см⁻¹), характеризующими графитизацию, связанную с появлением и накоплением sp²-типа углеродных связей. Регистрируемые проявления КРС связаны с появлением и накоплением кристаллических и аморфных продуктов наноалмазной графитизации. Исследованные конечные продукты изучаемого процесса имели максимум КРС при 1575 см⁻¹, что прямо указывает на появление онионоподобных форм углерода на поверхности исследуемых наноалмазных частиц. Установлены отличительные особенности динамики графитизации поверхности углеродных частиц, имеющих различную структурную организацию. Наноалмазные частицы в большей степени, чем микроалмазные, чувствительны к данному процессу, а происходящие с ними изменения носят более глубокий характер. Графитизация нано- и микроалмазных частиц сопровождается переходом углерода поверхности из sp³ в sp² фазу, а также возникновением различных форм аморфной фазы. Данный процесс характеризуется появлениями и накоплением онионоподобных продуктов (опиона) графитизации. Особенности графитизации микроалмазов связаны с возникновением онионоподобных протяженных структур значительно больших размеров (до ста нм) и отличающихся микроструктурной организацией, по сравнению с онионами, возникающими из детонационных наноалмазов.

Ключевые слова: детонационный синтез, детонационные наноалмазы, микроалмазы, фазовый состав углерода, графитизация, онионы, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, комбинационное рассеяние света

GRAPHITIZATION DYNAMICS OF SURFACE OF DETONATION NANO AND MICRO DIAMONDS

N.V. Shevchenko, V.A. Gorbachev, V.A. Chobanyan, S.K. Sigalayev, R.N. Rizakhanov, E.A. Vysotina,
V.D. Blank, A.A. Golubev

Nikolay V. Shevchenko*, Valentin A. Gorbachev, Vladimir A. Chobanyan
JSC "Petrovsky NC" FUGAS", Vinokurova st., 24, bld. 4, Moscow, 117447, Russia
E-mail: pncfugas@bk.ru*

Sergey K. Sigalayev, Rajudin N. Rizakhanov, Elena A. Vysotina
SSC FGUE "Keldysh Centre", Onezhskaya st., 8, Moscow, 108840, Russia
E-mail: nanoctyre@kerc.msc.ru

Vladimir D. Blank, Alexander A. Golubev
Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials (TISNCM), Tsentral'naya st., 7a, Moscow
region, Troitsk, 108840, Russia
E-mail: blank@tisnum.ru, golubev@tisnum.ru

The characteristic features, properties and phase composition of the surface of nano and microcrystals of diamond of detonation synthesis subjected to graphitization are studied. The patterns of this process and the accumulation of graphitization products have been studied by applying Raman scattering, electron microscopy on an electron microscope, and X-ray phase analysis of micropowder samples. As objects of research, samples of chemically purified detonation nano and microdiamonds obtained by detonation synthesis were used. The used samples of carbon particles were investigated in the temperature range of 20 - 1500 °C, in an inert gas atmosphere, at different heating rates of the object. The graphitization of nanodiamonds is characterized by rigorous stage transformations associated with the growth of Raman intensities of Raman peaks (1350 and 1610 cm⁻¹) characterizing graphitization associated with the appearance and accumulation of sp²-type carbon bonds. The recorded manifestations of Raman scattering are associated with the appearance and accumulation of crystalline and amorphous products of nanodiamond graphitization. The final products of the process studied had a Raman peak at 1575 cm⁻¹, which directly indicates the appearance of onion-like forms of carbon on the surface of the nanodiamond particles studied. The distinctive features of the dynamics of graphitization of the surface of carbon particles having different structural organization are established. Nanodiamond particles are more sensitive to graphitization processes than microdiamond particles, and their changes are deeper. The graphitization of nano and microdiamond particles is accompanied by the transition of the surface carbon from sp³ to the sp² phase, as well as the appearance of various forms of the amorphous phase. This process is characterized by the appearance and accumulation of onion-like graphite products (onions). The peculiarities of graphitization of microdiamonds are associated with the appearance of onion-like extended structures, which are much larger in size than microstructures, in comparison with onions arising from detonation nanodiamonds.

Key words: detonation synthesis, detonation nanodiamonds, microdiamonds, carbon phase composition, graphitization, onions, X-ray phase analysis, electron microscopy, Raman scattering

Для цитирования:

Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Чобанян В.А., Сигалаев С.К., Ризаханов Р.Н., Высотина Е.А., Бланк В.Д., Голубев А.А. Динамика графитизации поверхности детонационных нано и микроалмазов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 25–30

For citation:

Shevchenko N.V., Gorbachev V.A., Chobanyan V.A., Sigalayev S.K., Rizakhanov R.N., Vysotina E.A., Blank V.D., Golubev A.A. Graphitization dynamics of surface of detonation nano and micro diamonds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 25–30

ВВЕДЕНИЕ

Нано- и микроразмерные детонационные алмазы являются одним из интенсивно исследуемых современных материалов, обладающих комплексом уникальных физических и механических свойств [1-4], обеспечивающих создание новых композиционных структур с управляемыми функциональными возможностями. Перспективы применения данных структур для производства ультратонких, ультратвердых защитных покрытий, композитов и модифицирующих добавок к полимерам требуют детального исследования их поверхности, включая подверженность графитизации. Реализация уникальных свойств нано- и микроразмерных частиц, состоящих из углеродных sp^3 атомов, ограничивается их графитизацией, которая способствует переходу в другие аллотропные формы углерода с sp^2 и частично sp^3 гибридизацией связей, включая аморфный углерод [5-7]. Данные углеродные структуры могут быть эффективно исследованы с применением комбинационного рассеяния света (КРС), позволяющего измерять колебательные взаимодействия атомов в углеродной структуре, идентифицировать и количественно оценивать различные формы углерода [8-10]. Выбор данного метода для исследования процессов графитизации обусловлен еще и тем, что КРС при возбуждении в видимой области света намного более чувствителен к появляющимся sp^2 формам, чем к sp^3 углероду, что обеспечивает эффективное наблюдение за происходящими изменениями. Дополнительная привлекательность использования данного метода исследования вызвана возможностью использования ультрафиолетовой области возбуждения КРС, что повышает чувствительности метода к углероду с sp^3 гибридизацией связей и исключает неспецифическое влияние на КРС люминесценции исследуемого объекта.

В настоящей работе исследованы свойства и особенности фазового состава поверхности микро- и наноалмазных частиц в инертном газе, при графитизации в диапазоне температур до 1500 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы образцы химически очищенных детонационных нано (НА-БТ) и микроалмазов (МА-А) производства АО «Петровский НЦ «ФУ-ГАС», полученные методом детонационного синтеза [11, 12]. Использованные образцы нано- и микроразмерных углеродных частиц (1-50 мкм) исследованы в диапазоне температур 20-1500 °С, в атмосфере инертного газа, при различных скоростях нагревания объекта.

Характер воздействия температурного фактора на поверхность частиц оценивался регистрацией комбинационного рассеяния света (КРС) с возбуждением 244 нм и 488 нм спектрометром комбинационного рассеяния света Horiba T64000 под управлением программного пакета NGS Lab, который позволяет проводить все необходимые измерения и обработку полученных результатов [13]. Электронные микрофотографии микропорошка получены на электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с приставкой для определения примесей [14]. Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на автоматизированном дифрактометре ARL XTRA при использовании CuK_{α} -излучения и полупроводникового Si(Li) детектора [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты установили отличительные особенности динамики графитизации поверхности углеродных частиц, имеющих различную структурную организацию. Как было показано, наноалмазные частицы имеют высокую чувствительность к процессам графитизации, а происходящие изменения носят более глубокий характер по сравнению с микроалмазными структурами (рис. 1а). Температурные воздействия в области 800-1200 °С приводят к полному фазовому переходу из sp^3 в sp^2 состояние углеродных связей на поверхности наноалмазов. Данный процесс подтверждается драматическими поверхностными изменениями наноалмазов и строгими этапными превращениями, характеризующимися ростом КРС интенсивности пиков D (1350 см^{-1}) и G (1610 см^{-1}) характеризующими sp^2 тип связей (рис. 1а). Регистрируемые проявления КРС с возбуждением излучения в УФЛ области связаны с появлением и накоплением кристаллических и аморфных продуктов наноалмазной графитизации [16, 17]. Конечные продукты изучаемого процесса имели максимум КРС при 1575 см^{-1} , что прямо указывает на появление онионоподобных форм углерода на поверхности исследуемых частиц [18, 19]. Наличие онионных структур также подтверждается электронномикроскопическими исследованиями, которые выявили образование онионных структур с линейными размерами более 10 нм, заметно превышающими размеры исходных наноалмазных частиц (рис. 1б). Образование онионоподобных углеродных структур связано с превращением углеродных sp^3 гибридизированных связей в sp^2 и формированием графеновых слоев.

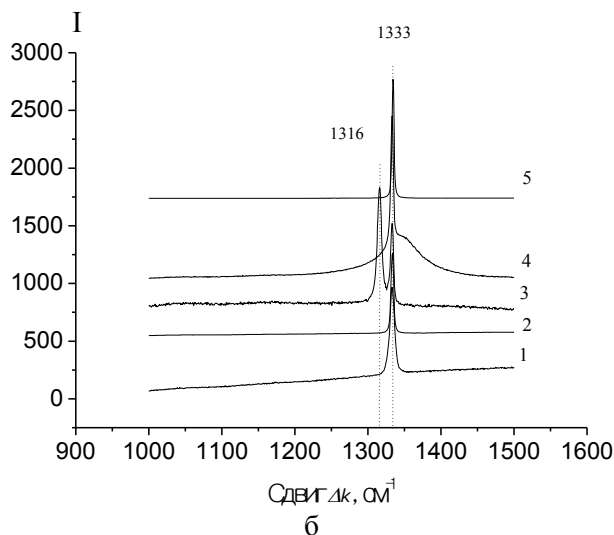
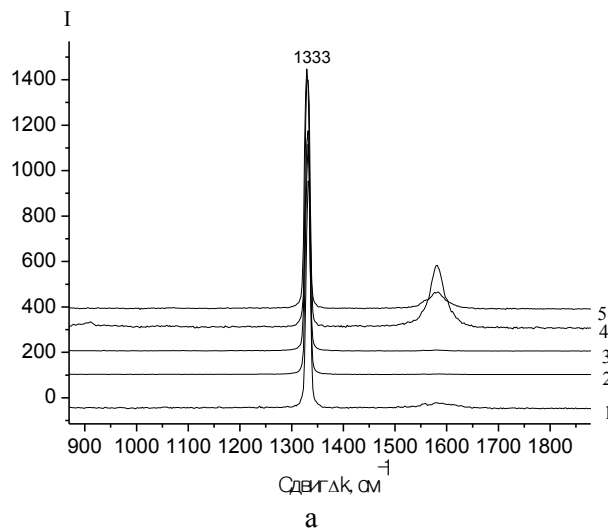
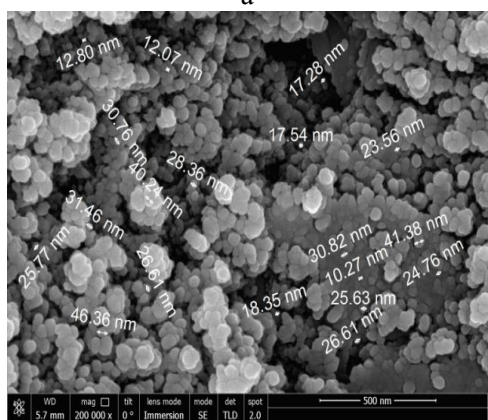
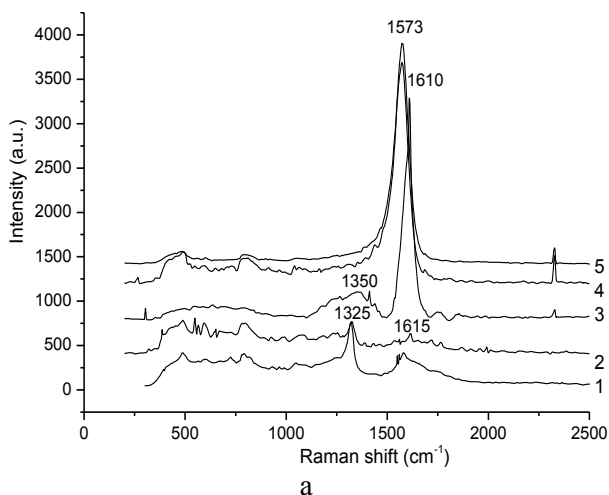


Рис. 1. Изменение КРС ($\lambda_{ex}=244$ nm) характеристик детонационных наноалмазов (а) в зависимости от режима нагревания образцов в аргоновой среде. 1 - контроль, 2 – нагревание со скоростью 10 °C/мин до 800 °C, 3 – нагревание со скоростью 10 °C/мин до 1200 °C, 4 –нагревание со скоростью 2 °C/мин до 1500 °C, 5 –нагревание со скоростью 10 °C/мин до 1500 °C.

(б) - электронная микроскопия образца детонационного наноалмаза после нагревания со скоростью 10 °C/мин до 1500 °C Fig. 1. The change in the Raman scattering ($\lambda_{ex} = 244$ nm) of the detonation nanodiamond (a) characteristics as a function of the heating mode of samples in argon medium. 1 - control, 2 - heating at a speed of 10 °C/min to 800 °C, 3 - heating at a speed of 10 °C/min to 1200 °C, 4 - heating at a speed of 2 °C/min to 1500 °C, 5 - heating at a speed of 10 °C/min to 1500 °C. (б) - electron microscopy of a detonation nanodiamond sample after heating at a rate of 10 °C / min to 1500 °C

Воздействие повышения температуры на микроалмазы существенно не влияет на интенсивность КРС ($\lambda_{ex} = 244$ nm) при 1333 cm^{-1} и проявляется только при температуре 1500 °C (рис. 2а), независимо от скорости нагревания объекта. Эффект выражается в росте интенсивности КРС при 1575 cm^{-1} , что, по-видимому, связано с появлением ионов с sp^2 углеродными гибридными связями на поверхности микроалмазных частиц.

Рис. 2. Изменение КРС ($\lambda_{ex}=244$ nm) (а) и КРС ($\lambda_{ex}=488$ nm) (б) детонационных микроалмазов в зависимости от режима нагревания образцов в аргоновой среде. 1 - контроль, 2 – нагревание со скоростью 10 °C/мин до 800 °C, 3 – нагревание со скоростью 10 °C/мин до 1200 °C, 4 – нагревание со скоростью 2 °C/мин до 1500 °C, 5 –нагревание со скоростью 10 °C/мин до 1500 °C

Fig. 2. The change in Raman scattering ($\lambda_{ex} = 244$ nm) (a) and Raman scattering ($\lambda_{ex} = 488$ nm) (б) of detonation microdiamonds, depending on the heating mode of samples in argon medium. 1 - control, 2 - heating at a speed of 10 °C/min to 800 °C, 3 – heating at a speed of 10 °C/min to 1200 °C, 4 - heating at a speed of 2 °C/min to 1500 °C, 5 - heating at a speed of 10 °C/min to 1500 °C

Исследование чувствительности микроалмазных образцов к температурному воздействию (рис. 2б), с регистрацией КРС при возбуждении излучения в видимой области ($\lambda_{ex} = 488$ nm) выявило в области температур 1200 °C появление двух пиков 1322 cm^{-1} и 1333 cm^{-1} , характеризующихся, возможно, одновременным наличием нано- и микроалмазов в образце.

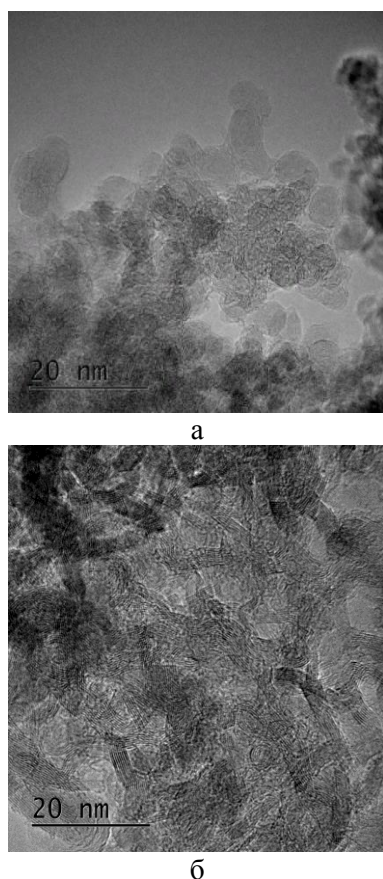


Рис. 3. Микроструктура и образование онионоподобных продуктов графитизации а – нанодIAMONДных и б - микроалмазных частиц после температурной обработки при 1200 °С и 1500 °С, соответственно

Fig. 3. Microstructure and formation of onion-like graphitization products of a-nanodiamond and б-microdiamond particles after temperature treatment at 1200 °C and 1500 °C, respectively

При дальнейшем повышении температуры происходило исчезновение нанодIAMONДного пика 1322 см⁻¹ при неизменном состоянии микроалмазного пика – 1333 см⁻¹, что, возможно, связано с

полным термическим превращением sp^3 нанодIAMONДа в sp^2 формы углерода, представленные продуктами графитизации, в том числе онионами.

Электронномикроскопические исследования процесса графитизации нанодIAMONДных образцов выявили в области 1200 °С практически полный переход данной фазы в sp^2 онионоподобные формы углерода (рис. 3а).

Графитизация микроалмазов наблюдается при более высоких температурах и сопровождается возникновением онионоподобных протяженных структур [19-20] с отличительной микроструктурной организацией при значительно больших размерах частиц (до ста нм), по сравнению с онионами, возникающими из детонационных нанодIAMONДов (рис. 3б). Данные образования представлены пяти – семи слойными протяженными графеновыми структурами, иногда замкнутыми в кольца.

ВЫВОДЫ

На основе сравнительного анализа результатов графитизации нано- и микроалмазов установлены температурно-зависимые изменения свойств поверхности данных частиц и выявлена более высокая чувствительность к нагреванию нанодIAMONДов. Использование КРС и просвечивающей электронной микроскопии позволило определить ряд промежуточных и конечных продуктов графитизации, структурные изменения и фазовые переходы исследованных образований. Установленные свойства нано- и микроалмазов требуют детального исследования модификации поверхности для выявления перспективных способов применения.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. Даниленко В.В. Взрыв: физика, техника, технология. М.: Энергоатомиздат. 2010. 784 с.
2. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. Carbon nanostructures. *Critic. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2002. V. 27. N 3/4. P. 227–356.
3. Шевченко Н.В. Перспективы промышленного получения детонационного нанодIAMONДа. Сб. тез. докл. Междун. НП конф. «Промышленная утилизация вооружения, специальной техники и боеприпасов». М.: «ИТЕР-ПОЛИТЕХ-2012». С. 335-343.
4. Витязь П.А., Жорник В.И., Ильюшенко А.Ф., Сенють В.Т., Комаров А.И., Корженевский А.П., Ивахник А.В. НанодIAMONДы детонационного синтеза: получение и применение. Минск: Бел. Наука. 2013. 381 с.
5. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Rev. B.* 2000. V. 61. N 20. P. 14095–14107.

REFERENCES

1. Danilenko V.V. Explosion: physics, engineering, technology. M.: Energoatomizdat. 2010. 784 p. (in Russian).
2. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. Carbon nanostructures. *Critic. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2002. V. 27. N 3/4. P. 227–356.
3. Shevchenko N.V. Prospects of industrial production of detonation nanocarbon. Theses of reports of Int. NP conf. «Industrial utilization of weapons, special equipment and ammunition». M.: «INTERPOLITEX-2012». P. 335-343 (in Russian).
4. Vityaz P.A., Zhornik V.I., P'yushchenko A.F., Senyut V.T., Komarov A.I., Korzhenevsky A.P., Ivakhnik A.V. Nanodiamonds of detonation synthesis: preparation and application. Minsk: Bel. Nauka. 2013. 381 p. (in Russian).
5. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Rev. B.* 2000. V. 61. N 20. P. 14095–14107.

6. **Hu N.S., Chen J., Deng S.Z.** Effect of heat treatment on the properties of nano-diamond under oxygen and argon ambient. *Diamond and related Materials*. 2002. V. 11. P. 249-256.
7. **Ferrari A. C., Robertson J.** Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004. 362. P. 2477–2512.
8. **Тихомиров С., Кимстач Т.** Спектроскопия комбинационного рассеяния. *Аналитика*. 2011. № 1. С. 28–32.
9. **Goudec G., Combau P.** Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progr. Crystal Growth Character. Mater.* 2007. V. 53. N 3. P. 1-56.
10. **Ferrari A.C.** Raman Spectrum. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002. V. 675. P. 51-72.
11. **Даниленко В.В.** Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.
12. **Blank V.D., Golubev A.A., Gorbachev V.A., Deribas A.A., Dubitskiy G.A., Serebryanaya N.R., Shevchenko N.V.** Детонационный синтез микроалмазов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 6. С. 37-41.
13. **Шевченко Н.В., Гorbachev V.A., Chobanyan V.A., Sigalaev S.K., Rizahanov R.N., Golubev A.A., Kirichenko A.H., Efremov V.P.** Свойства и фазовый состав поверхности детонационных алмазов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 40-44.
14. **Egorov A.V.** Просвечивающая электронная микроскопия в комплексном исследовании наноструктурированных углеродных материалов. Дис. ... к.х.н. М.: МГУ. 2014. 195 с.
15. **Mykhaylyk O.O., Solonin Y.M., Batchelder D.N., Brydson R.** Transformation of Nanodiamond into Carbon Onions: a Comparative Study by High-Resolution Transmission Electron Microscopy, Electron Energy-Loss Spectroscopy, X-ray Diffraction, Small-Angle X-Ray Scattering and Ultraviolet Raman Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 302-318.
16. **Efremov V.P., Zakatilova E.I., Maklashova I.V., Shevchenko N.V.** Thermal stability of detonation-produced micro and nanodiamonds. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. 946. P. 012107.
17. **Obraztsova E.D., Fum M., Hayshi S., Kuznetsov V.L., Butenkoy Yu.V., Chuvilin A.L.** Raman Identification of Onion-Like Carbon. *Carbon*. 1998. V. 36. N 5-6. P. 821-826.
18. **Ferrari A.C.** Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Relat. Mater.* 2002. V. 11. P. 1053–1061.
19. **Qian J., Patea C., Huang J., Zerda T., Zhao Y.** Graphitization of diamond powders of different sizes at high pressure-high temperature. *Carbon*. 2004. V. 42. P. 2691-2697.
20. **Barnard A.S, Russo S.P, Snook I.K.** Size dependent phase stability of carbon nanoparticles: Nanodiamond versus fullerenes. *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. N 11. P. 5095-5097.

Поступила в редакцию 15.06.2018
 Принята к опубликованию 15.10.2018

Received 15.06.2018
 Accepted 15.10.2018