

**Для цитирования:**

Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Чобанян В.А., Сигалаев С.К., Ризаханов Р.Н., Голубев А.А., Кириченко А.Н., Ефремов В.П. Свойства и фазовый состав поверхности детонационных наноалмазов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 40–44.

**For citation:**

Shevchenko N.V., Gorbachev V.A., Chobanyan V.A., Sigalae S.K., Rizakhanov R.N., Golubev A.A., Kirichenko A.N., Efremov V.P. Properties and phase composition of detonation nanodiamonds surface. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 40–44.

УДК: 546.26-162

**Н.В. Шевченко, В.А. Горбачев, В.А. Чобанян, С.К. Сигалаев, Р.Н. Ризаханов, А.А. Голубев,  
А.Н. Кириченко, В.П. Ефремов**

Николай Владимирович Шевченко (✉), Валентин Александрович Горбачев, Владимир Аршалуйсович Чобанян

ЗАО «Петровский НЦ «ФУГАС», ул. Покровка, 2/1, Москва, Российская Федерация, 101000

e-mail: pncfugas@bk.ru (✉)

Сергей Константинович Сигалаев, Ражудин Насрединович Ризаханов

Отдел нанотехнологии, Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, ул. Онежская, 8, Москва, Российская Федерация, 125438

e-mail: nanocentre@kerc.msc.ru

Александр Александрович Голубев, Алексей Николаевич Кириченко

Отдел структурных исследований, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

e-mail: golubev@tisnum.ru, akir73@mail.ru

Владимир Петрович Ефремов

Отдел теоретических исследований, Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, 2, Москва, Российская Федерация, 125412

e-mail: efremov@gmail.com

## **СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ**

*Исследованы характеристики, свойства и фазовый состав поверхности нано- и микрокристаллов алмаза, полученных путем детонационного синтеза. В составе шихты наноалмазов обнаружено присутствие карбина. На поверхности нано- и микрокристаллов алмаза, после их химической очистки, выявлено наличие  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз с преимущественным содержанием  $sp^3$  кристаллической фазы. Наряду с этим, для наноалмаза установлено присутствие на поверхности  $sp^3$  аморфной фазы.*

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

**N.V. Shevchenko, V.A. Gorbachev, V.A. Chobanyan, S.K. Sigalaev, R.N. Rizakhanov, A.A. Golubev, A.N. Kirichenko, V.P. Efremov**

Nikolay V. Shevchenko (✉), Valentin A. Gorbachev, Vladimir A. Chobanyan  
"Petrovskiy Scientific Center "FUGAS", Pokrovka st., 2/1, 2, Moscow, 101000, Russia  
e-mail: pncfugas@bk.ru (✉)

Sergey K. Sigalaev, Razhudin N. Rizahanov  
Department of Nanotechnology, State Scientific Center FSUE "Centr Keldisha", Onegskaj 8, Moscow, 125438, Russia  
e-mail: nanocentre@kerc.msc.ru.

Alexandr A. Golubev, Alexey N. Kirichenko  
department of structure Sciences, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Centrum st., 7 A., Moscow, Troitsk, 142190, Russia  
e-mail: golubev@tisnum.ru, akir73@mail.ru

Vladimir P. Efremov  
Department of theoretal research, Joint Institute for High Temperatures of RAS, Izhorskaj st., 13, 142190, Moscow, 125412, Russia  
e-mail: efremov@gmail.com

## PROPERTIES AND PHASE COMPOSITION OF DETONATION NANODIAMONDS SURFACE

*The characteristics, properties and phase composition of surface of nano- and microdiamond crystals obtained by detonation synthesis were researched. In blend composition of nano diamonds the carbine presence was revealed. On the surface of the nano diamond microcrystals and after chemical treatment the presence of  $sp^2$  and  $sp^3$  carbon phases with the predominant content of  $sp^3$  crystal phase was revealed. Together with that the presence on the surface of the  $sp^3$  amorphous phase was established for nano diamonds.*

**Key words:** detonation synthesis, carbon phase composition, detonation nanodiamonds, microdiamonds, X-ray diffraction, electron microscopy, Raman scattering

### ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес, отмечаемый в последние годы к комплексным исследованиям свойств детонационных наноалмазов (ДНА), связан с уникальными характеристиками и свойствами наночастиц. Перспективы использования данных структур определяются сырьевой базой, создаваемой на основе использования взрывчатых веществ (ВВ), применяемых для детонационного синтеза ДНА [1], высвобождающихся при постоянной плановой утилизации боеприпасов.

Характерными признаками ДНА являются размер кристаллитов порядка 4-5 нм и сильно развитая поверхность, которая представлена значительной частью поверхностных атомов углерода

[2]. В связи с этим свойства ДНА должны в значительной большей степени определяться состоянием поверхности, чем свойства микрокристаллического алмаза, имеющего меньшую долю поверхностных атомов. Рассматриваемые особенности поверхности тесно связаны с фазовой структурой наноуглеродных частиц и их физико-химическими свойствами.

Комбинационное рассеяние света является одним из самых эффективных методов исследования наноуглеродных материалов [3], позволяющее регистрировать характерные частоты фоновых колебаний в поверхности образца и с их помощью изучать и идентифицировать наноразмерные материалы. При сравнении спектров комбинацион-

ного рассеяния света (КРС) могут быть установлены свойства поверхности и различия аллотропных модификаций углерода. Наряду с этим возможно определение характерных размеров нанодiamondных частиц.

В настоящей работе исследованы свойства и особенности фазового состава поверхности нанодiamondных частиц шихты, полученных детонационным синтезом, а также химически очищенных нано и микроалмазов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны образцы шихты и химически очищенных детонационных нано (НА-БТ) и микроалмазов (МА-А) производства ЗАО «Петровский НЦ «ФУГАС», а также образцы нанодiamondов УДА-СП – ЗАО НП «Синта» Беларусь и УДА-С-ГО - АО «ФНПЦ» «Алтай».

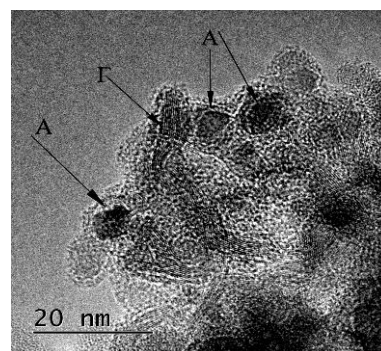
Для получения первичного детонационного материала шихты (ША-А, ША-АМ) использовались ВВ в смеси тротил – гексоген, а для шихты (ША-ГГ) – гексоген – графит [1]. Характеристические особенности и свойства нано и микропорошков исследовались методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и комбинационного рассеяния света.

Электронные микрофотографии микропорошка получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с приставкой для определения примесей [4]. Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на автоматизированном дифрактометре ARL XTRA при использовании  $\text{CuK}\alpha$ -излучения и полупроводникового  $\text{Si(Li)}$  детектора [4].

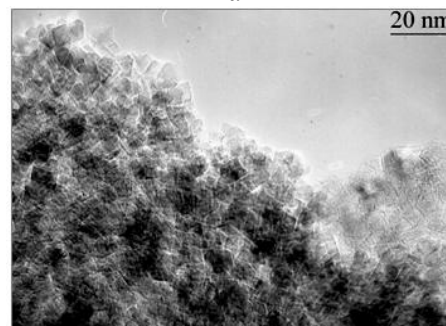
Для регистрации спектров комбинационного рассеяния света использовалась установка с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon), с лазерным возбуждением при 257 нм и системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий [3].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные электронно-микроскопические исследования образцов шихты подтвердили наличие детонационных алмазов в пробах. Выявленные алмазные частицы имели размеры менее десяти нм и были всегда покрыты оболочкой со значительно меньшей электронной плотностью, состоящей из  $\text{sp}^2$  углерода (рис. 1а). При высоком разрешении хорошо проявляется кристаллическая структура алмазного ядра ДНА.



а



б

Рис. 1. Шихта (а) А – ДНА, Г – графит, (б) ДНА после химической очистки  
Fig. 1. Charge (a) A- ND, Г-graphite, (б) detonation ND after chemical refining

Химически очищенные детонационные нанодiamondы всех исследованных образцов имели размеры 4-5 нанометров с размытой хлопьевидной поверхностью кристаллитов, плохо контрастируемой при высоких разрешениях (рис. 1б).

Исследования химически очищенных детонационных микроалмазов подтвердили свойства кристаллического алмаза с размерами частиц от единиц до сотен микрон, обладающими совокупностью микрокристаллических признаков углерода, в том числе наличием характерных граней на поверхности кристалла (рис. 2а).

Исследование спектров рентгеновской дифракции образцов шихты детонационных нанодiamondов выявило присутствие двух основных  $\text{sp}^2$  и  $\text{sp}^3$  углеродных фаз, с преимущественным содержанием кристаллической алмазной фазы (рис. 2б). При этом отмечено присутствие значимых количеств аморфной фазы углерода. Химическая очистка ДНА позволяла выделить  $\text{sp}^3$  фазу и удалить  $\text{sp}^2$  компоненты и зольные примеси (рис. 2б, кр. 2). Детальные рентгенодифрактометрические исследования состава очищенных образцов ДНА не выявили следов присутствия  $\text{sp}^2$  углерода или зольных примесей, что указывало на высокую степень очистки от данных компонентов. Оценка размеров кристаллитов очищенных образцов ис-

следованных детонационных алмазов различных производителей установила близкие значения данного показателя в диапазоне 4,2-4,5 нм. В отличие от наноалмазов образец микроразмерного алмаза имел характерную узкую линейчатую форму кривой рентгеновской дифракции, аналогичную кристаллическому алмазу, при этом оценка размера кристаллитов выявила значение порядка 100 нм.

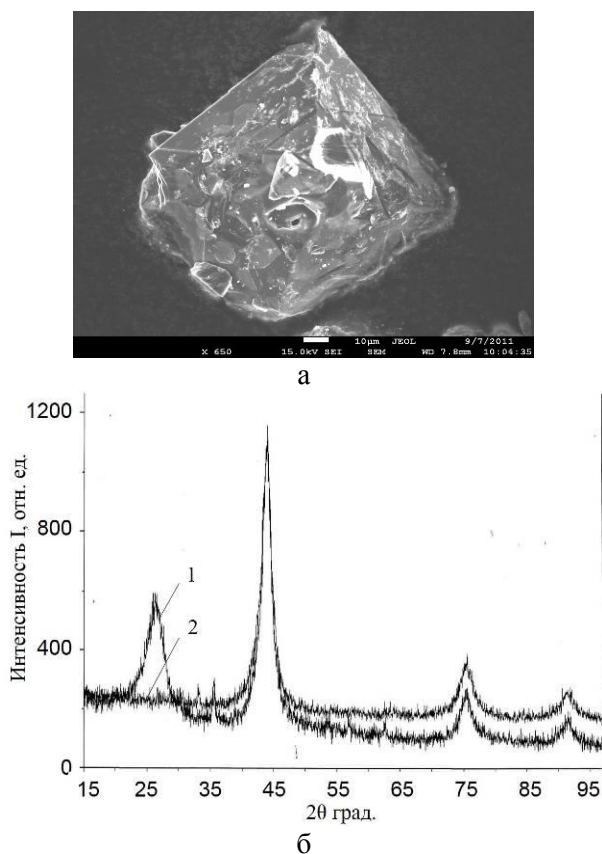


Рис. 2. Детонационный микроалмаз (а), рентгенограммы (б) шихты (1) и химически очищенных ДНА (2)  
 Fig. 2. Detonation microdiamond, (a) X-ray patterns (б) of charge (1) and chemically refined ND (2)

Регистрация спектров комбинационного рассеяния шихты детонационных наноалмазов выявила наличие максимума в области  $1586\text{ см}^{-1}$ , характерного для  $sp^2$  углерода, и экстремума в области  $1320\text{ см}^{-1}$ , свойственного детонационному наноалмазу (рис. 3а).

Значительное превышение величины интенсивности максимума в области  $1586\text{ см}^{-1}$  над значением в области  $1320\text{ см}^{-1}$  связано с  $sp^2$  оболочкой поверхности, окружающей кристаллическое ядро ДНА. Все исследованные образцы шихты, вне зависимости от способа получения, на спектрах КРС рассеяния имели характерный экстремум в области  $2225\text{ нм}$ , связанный с присут-

ствием карбина, образующегося при детонационном синтезе. Химическая очистка шихты ДНА кардинально изменяет форму спектра образцов, положение и соотношение интенсивности характерных областей. В ходе очистки ДНА происходило удаление большинства  $sp^2$  форм углерода, что приводит к полному исчезновению из спектра КРС пика карбина. При этом измерения характеристик образцов различных производителей ДНА практически не выявили значимых отличий друг от друга (рис. 3б). Для ДНА основной пик КРС проявляется в области  $1325\text{ см}^{-1}$ , при этом значительно менее интенсивно проявляется пик в обла-

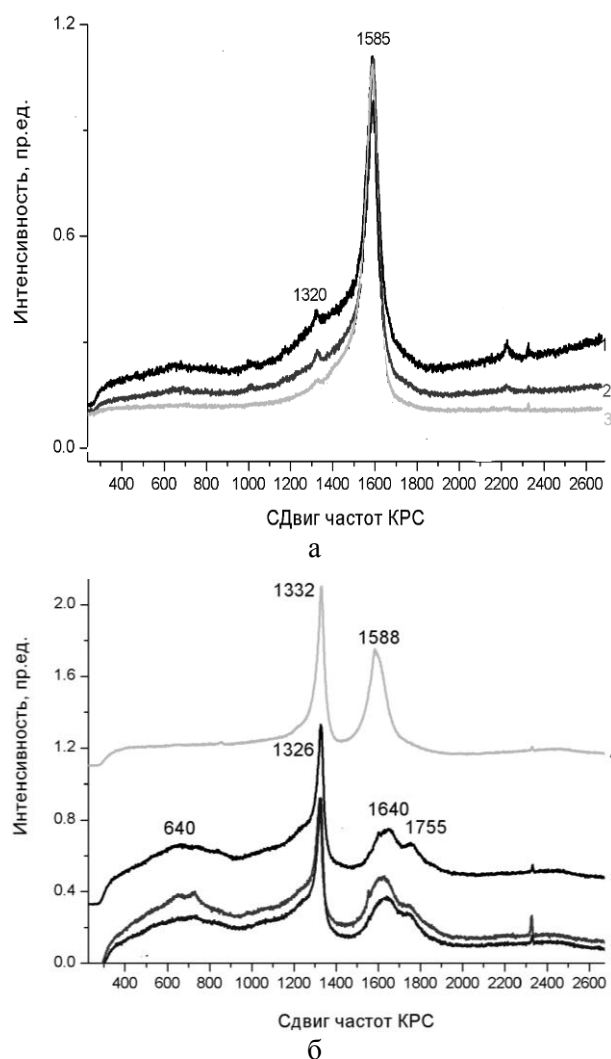


Рис. 3. Спектры КРС, (а)- шихты, 1- ША-А, 2- ША-АМ, 3- ША-ГГ и (б) - химически очищенных детонационных наноалмазов различных производителей (1,2,3), микроалмазов (4). 1,4 - ЗАО «Петровский НЦ «ФУГАС», 2- ОАО «Алтай», 3- ЗАО НП «Синта»  
 Fig. 3. Raman spectra (a) - charges (1,2,3) and (б) chemically refined nanodiamonds of different producers (1,2,3) and microdiamonds (4). 1,4 -ZAO "Petrovskiy NC "Fugas", 2- AO FNCP "Altai", 3 - ZAO NP "Sinta"

## ВЫВОДЫ

сти  $1580\text{ см}^{-1}$ , вероятно связанный с  $sp^2$  аморфными углеродными формами, и практически равный по интенсивности, появляется экстремум в области  $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ . Наличие последнего характеризуется присутствием на поверхности ДНА областей, покрытых слоем  $sp^3$  аморфного углерода

На основе полученных результатов, согласно [5], была проведена оценка отношения углеродных фаз на поверхности ДНА и размера кристаллитов с учетом положения алмазной линии и формы. Проведенные расчеты показали, что полученное значение размера кристаллитов ДНА составляет менее 10 нм, что хорошо согласуется с показателями, полученными с помощью дифракции рентгеновского излучения.

На основе полученных результатов сравнительного комплексного исследования поверхности шихты ДНА и химически очищенных образцов ДНА определены их состав и свойства. С помощью КРС на поверхности частиц шихты ДНА установлено присутствие карбина, образующегося при детонационном синтезе. На поверхности химически очищенных частиц ДНА выявлено присутствие наряду с  $sp^3$  кристаллическим углеродом  $sp^2$  углеродной фазы и  $sp^3$  аморфного углерода. Наличие  $sp^2$  аморфной и  $sp^3$  кристаллических углеродных фаз также зарегистрировано на поверхности детонационных микроалмазов. Выявленные свойства поверхности детонационных алмазных частиц требуют дальнейшего изучения и оценки их влияния на модификацию поверхности и определения возможных способов применения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко Н.В. Сборник тезисов докладов Международной НП конференция «Промышленная утилизация вооружения, специальной техники и боеприпасов». М.: «ИТЕРПОЛИТЕХ-2012». С. 335-343
2. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.
3. Тихомиров С., Кимстач Т. *Аналитика*. 2011. № 1. С. 28 – 32.
4. Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Даниленко В.В., Бланк В.Д., Голубев А.А., Дерibas А.А. *Конструкции из композиционных материалов*. 2014. № 3. С 33-39.
5. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Давыдов В.Ю., Певцова Ю.А. *Физика твердого тела*. 1997. Т. 39. № 6. С. 1125 -1134.

## REFERENCES

1. Shevchenko N.V. Theses collection of Int. NP Conf. «Promishlenay utilizaciy vooruzheniy, specialnoy tehniky i boeprapasov». M.: «INTERPOLITEX-2012». P. 335-343 (in Russian).
2. Danilenko V.V. Synthesis and sintetring of diamonds with explosion. M.: Energoatomizdat. 2003. 272 p. (in Russian).
3. Tikhomirov S., Kimstach T. *Analitika*. 2011. N 1. P. 28 – 32 (in Russian).
4. Shevchenko N.V., Gorbachev V.A., Ubeiy - Volk E.Yu., Danilenko V.V., Blank V.D., Golubev A.A., Deribas A.A. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*. 2014. N 3 P. 33-39 (in Russian).
5. Alexensky A.E., Baidakova M.V., Vul' A.Ya., Davydov V.Yu., Pevtsova Yu.A. *Fyzika tverdogo tela*. 1997. V. 39. N 6. P. 1125 -1134 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 22.07.2016

Received 21.06.2016  
Accepted 22.07.2016