

Технические науки:

интеграция науки и практики

Сборник материалов международной научной конференции

Россия, г. Москва, 26-28 ноября 2014 г.

Киров, 2014

УДК 62
ББК 30
Т382

Научный редактор: Ушаков В.Я. – д.т.н., профессор кафедры электрических сетей и электротехники Национального исследовательского Томского политехнического университета, заслуженный деятель науки и техники РФ, действительный член Российской инженерной академии, действительный член академии электротехнических наук РФ, заслуженный инженер России.

Т382 Технические науки: интеграция науки и практики. Сборник материалов международной научной конференции. Россия, г. Москва, 26-28 ноября 2014 г. [Электронный ресурс] / под ред. проф. В.Я. Ушакова. – Электрон. текст. дан. (1 файл 5,2 Мб). – Киров: МЦНИП, 2014. – 134 с. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – ISBN 978-5-00090-045-1. – Загл. с этикетки диска.

Сборник включает в себя материалы международной научной конференции «Технические науки: интеграция науки и практики», состоявшейся в г. Москве, 26-28 ноября 2014 г. Главная цель конференции – развитие содружества ученых и практиков в области технических наук. В работе конференции приняли участие ученые и практики из России, Украины, Сербии. Международная научная конференция проведена при поддержке Издательского дома Международного центра научно-исследовательских проектов.

ISBN 978-5-00090-045-1

Статьи публикуются в авторской редакции. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов

Перепечатка материалов сборника осуществляется по разрешению редакционной коллегии

© МЦНИП, 2014

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

Лямкин А.И.¹, Исаков В.П.¹, Исакова В.Г.², Жарикова Н.В.¹, Афанасьева А.Е.¹

¹Россия, СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

²Россия, ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В. КИРЕНСКОГО

В настоящей работе предложен способ выделения наноалмазов из углеродосодержащей шихты, полученной взрывным превращением в металлической камере [1] смеси тротила и гексогена [2]. Применена разработанная методика доочистки наноалмазов ацетилацетонатами Na, Mg, Fe методом каталитического низкотемпературного отжига, позволяющим снизить примеси металлов и органики в несколько раз. Синтез ацетилацетонатов металлов проведен по известным методикам.

Технология синтеза позволяет массово производить наноалмаз, который загрязнен химическими соединениями, образующимися при детонации и металлическими окислами со стенок взрывной камеры.

Особенностью детонационных наноалмазов является чрезвычайно узкое распределение по размерам кристаллических ядер, средний размер около 4 нм (рис. 1). Из-за большой поверхностной энергии наноалмазный порошок представляет собой конгломераты, в водной суспензии их размеры составляют от сотен до нескольких тысяч нанометров. Особенно прочны агрегаты с размером около 100 нм [3].

Детонационные наноалмазы (НА) очищают от примесей, как правило, в смесях крепких неорганических кислот. В установке, разработанной в НПО «Алтай», кислоты используются при повышенных температурах и давлениях, что делает процесс опасным. Подобная технология, но в более

мягких условиях применяется в СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург). В [5] показано, что в этом случае на тонну отмытого НА образуется 1000 тонн кислых стоков, представляющих собой 5%-ную азотную кислоту.

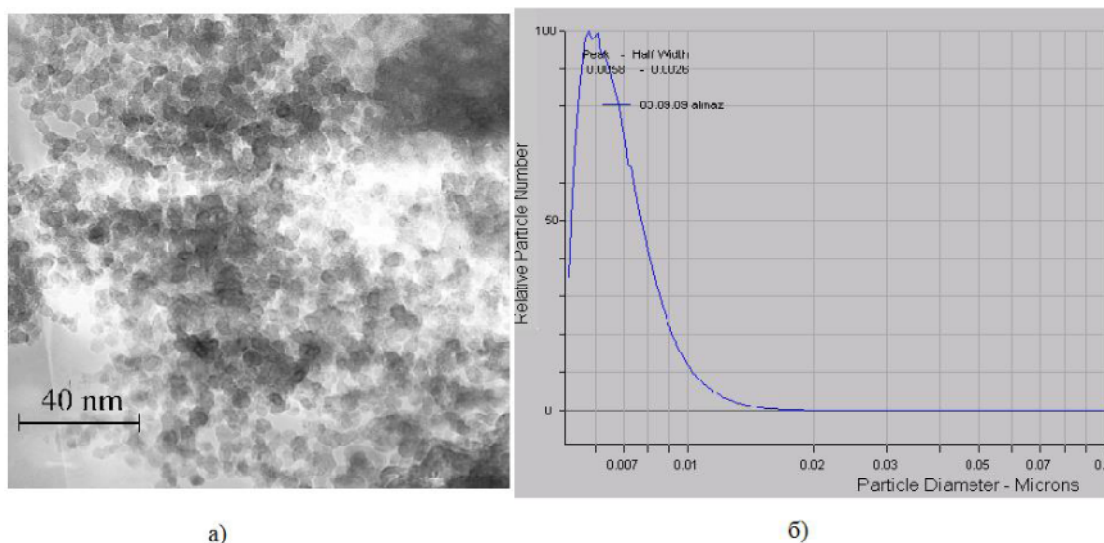


Рисунок 1. Детонационные наноалмазы:

а) микрофотография [4]; б) относительное распределение количества частиц наноалмазов по размерам.

Удельная поверхность НА составляет 250-300 м²/г, содержание кубической фазы углерода не менее 90%. Содержание металлических примесей Ca, Fe, Cu, Al, Cr, Si и других около 2%. Содержание модифицирующей добавки (при очистке в присутствии борсодержащих соединений) 2-3%.

Нами выделение НА из алмазо-углеродной шихты (АУШ), очистка НА от примесей, а также их модификация осуществлялась с использованием низкотемпературного отжига твердофазных смесей АУШ с летучими металлоорганическими соединениями (МОС), в частности, ацетилацетонатами металлов (M(acac)_n, где M – металл, n – степень окисления, которые являются простейшими представителями обширного класса β-дикетонатов металлов.

Ацетилацетонаты d-переходных металлов сублимируются при ~180-200°C и разлагаются при ~300-350°C с выделением в конденсированную фазу металлических, либо оксидных частиц.

Ранее мы показали, что термическое нагревание в воздушной среде твердофазных смесей детонационных наноалмазов с ацетилацетонатами металлов приводит к самовозгоранию смесей. Реакция протекает в режиме беспламенного горения реагентов при температуре более низкой, чем собственно термораспад МОС, и приводит к окислению его органической части и конденсации наноразмерных металлических, либо металлосодержащих частиц на поверхность наноуглерода [6-9]. В [10] нами впервые для очистки НА был использован низкотемпературный отжиг алмазоуглеродной шихты, инициируемый добавкой летучего ацетилацетоната железа. Термораспад ацетилацетоната железа и горение его органической части инициирует возгорание шихты. В процессе сжигается «неалмазный» углерод, и практически не происходит газификации НА. После обработки продуктов горения смесью кислот выделенный порошок НА не содержал примесей металлов. Задача очистки НА от железа является важной, поскольку оно не позволяет использовать НА в качестве магниточистого материала.

Разработанный нами метод выделения НА из продуктов детонационного синтеза и «тонкой» очистки НА от примесей, позволяет в разы сократить временные затраты и объемы кислот, не требует специальной дорогостоящей аппаратуры. Метод позволяет избавиться от трудно удаляемых стандартными технологиями примесей в НА.

Нагревание АУШ с добавкой ацетилацетоната металла до температуры 180-200°C приводит к тлению всей массы шихты. Волна горения быстро (в течение 3-5 мин) распространяется по объему материала, выжигая преимущественно «неалмазную» углеродную фракцию. Далее процесс горения идет без подвода тепла, лишь с незначительным разогревом реакционной смеси, если обрабатывается большое количество шихты, то при дополнительном охлаждении. Следует отметить, что все исследованные ацетилацетонаты активировали в первую очередь сжигание неалмазного углерода. Однако, степень газификации НА определялась природой иона металла в ацетилацетонатных комплексах. Наибольшие потери алмаза (более 70%) наблюдались в процессах горения АУШ и НА в смеси с $\text{Cu}(\text{acac})_2$. В малой степени окисление НА

происходило в термических реакциях НА в смеси с ацетилацетонатами Na, Mg, Fe.

Объем шихты в процессе горения уменьшается более чем на 70%. Это позволяет существенно сократить расход кислот, а также сократить время стадии кислотной обработки. Количество примесей металлов в НА при использовании стадии отжига сокращается более чем в 3 раза по сравнению с НА, очищенным традиционной кислотной обработкой.

Дополнительная очистка НА с использованием горения смеси НА+МОС и обработка образцов после стадии горения раствором HCl позволяет окончательно удалить примеси металлов.

Отжиг смесей АУШ и НА с $M(\text{acac})_n$ осуществляли в воздухе, нагревая реагенты до температуры начала сублимации (180-200°C), либо пиролиза $M(\text{acac})_n$. Обладающие летучестью $M(\text{acac})_n$ при нагревании в отсутствие НА, практически полностью сублимировали без горения, НА в отсутствие $M(\text{acac})_n$ не претерпевали изменений. Возможно, хемосорбированный поверхностью НА кислород инициирует экзотермический распад $M(\text{acac})_n$, что в свою очередь активирует газификацию углерода в АУШ.

Учитывая, что основным металлом, загрязняющим детонационную АУШ, является железо, удобно использовать в качестве активатора сжигания «неалмазного» углерода ацетилацетонат железа $\text{Fe}(\text{acac})_3$, который мы синтезируем непосредственно в самой шихте, обрабатывая ее ацетилацетоном. Следует отметить, что другие металлические примеси тоже могут образовывать комплексы с ацетилацетоном.

Продукты горения смесей НА/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и АУШ/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ представляют собой магнитные порошки. ЭПР радикальной линии практически аналогичен исходному НА. Во втором случае линия железа уширена. По данным РФА оно присутствует в виде Fe_2O_3 . Линия радикала НА не наблюдается, по-видимому, экранируется мощным резонансом металла. После удаления из продукта горения остаточной сажи и металлосодержащих компонентов кислотной обработкой с последующим промыванием водой в спектре конечного продукта появляется ЭПР

радикала свободного НА, резонанс от металла отсутствует. По данным РФА полученный материал является НА, фракции графита и металлосодержащие примеси методами ЭПР и РФА не обнаружены. Выход составляет 75-80% по отношению к НА, полученному традиционным кислотным способом из аналогичного количества АУШ.

Реакции горения твердофазных смесей $НА+M(асас)_n$ могут найти использование в синтезе новых алмазосодержащих материалов. Продукты выделяющиеся при термораспаде $M(асас)_n$ зависят от природы металла, среды, температурного режима процесса. Алмаз может являться инертным разбавителем, или взаимодействовать с продуктами термораспада металлокомплексов. Радикальные линии в продуктах горения $НА/M(асас)_n$ несколько уширены по сравнению со свободным НА, наиболее ощутимо в продукте горения $НА /Fe(асас)_3$, что связано с более сильными магнитными свойствами оксидов железа.

НА кислотной очистки подвергались доочистке нагреванием смеси $НА+M(асас)_n$ ($M =$ натрий или магний) до начала горения и далее обработкой после стадии горения раствором HCl , HNO_3 или $H(асас)$.

Для дополнительной очистки НА, полученных в виде эмульсии, эмульсию выпаривали (НА-1), полученный образец смешивали с ацетилацетонатом натрия или магния, и твердофазную, растертую в порошок, смесь нагревали до тления, далее процесс протекал самопроизвольно. По окончании реакции остаток обрабатывали раствором кислоты (HCl или HNO_3) до кислой реакции ($pH \sim 5-6$), соли железа отбрасывали, остаток промывали водой до нейтрального раствора. Высушенный продукт (образец НА-2) применяли для дальнейших исследований. В спектре образца кроме пиков углерода и кислорода присутствуют пики примесей: Al, Si, Fe, общее содержание которых составляет 1,8%.

На рис. 2 представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр.

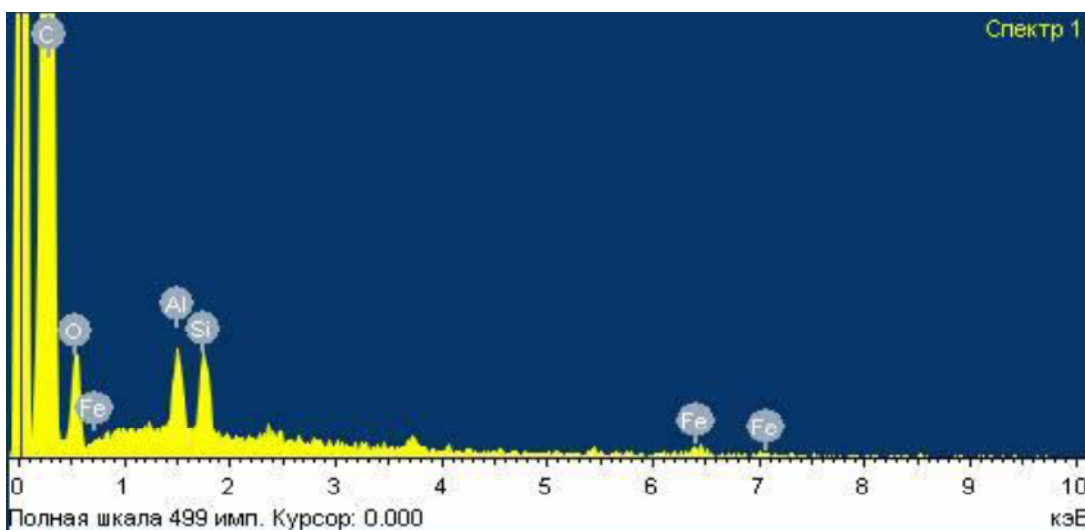


Рисунок 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр

После проведения отжига образца НА-1 и удаления промывных растворов, в спектре полученного образца НА-2 не регистрируются пики примесей Al, Si, Fe, несколько уменьшается содержание кислорода. По визуальным наблюдениям (окраска промывных растворов) и по данным анализа видно, что процедура отжига технических НА с добавкой ацетилацетоната натрия (либо магния) позволяет вскрыть замкнутые поры и убрать трудно удаляемые стандартными методами примеси.

Возгорание смесей ДНА с ацетилацетонатами натрия и магния происходит при сравнительно низкой температуре в процессе горения (в режиме тления), который для 1-3 г. смеси длится в среднем 10-20 мин, температура смеси повышается незначительно, поэтому не происходит газификации ДНА.

Детонационные наноалмазы характеризуются присутствием интенсивного радикального сигнала ЭПР (g -фактор - 2,0027, $\Delta H = 5,5$ Э), обусловленного парамагнитными центрами различной природы. По данным работ [11, 12] этот сигнал может быть связан с наличием дефектов в структуре НА.

Следует отметить, что в процессе отжига не происходит графитизации НА. Приближенный размер кристаллитов алмаза, оцененный по формуле Шерера (для главного рефлекса $2\theta=43.7^\circ$), составил для исходного НА 4,0 нм, а для НА-2 размер кристаллитов увеличился до 4,7 нм.

Мы считаем, что процесс горения смесей $HA+M(acac)_n$ является следствием глубокого окисления органической части металло-органического комплекса. Это инициирует процесс горения АУШ и отжиг «неалмазной» фракции. В процессе горения смесей $HA+M(acac)_n$ вскрываются замкнутые поры в НА.

В ходе исследования наноалмазов после доочистки ацетилацетонатами металлов, был обнаружен интересный факт. На снимке, полученном на растровом электронном микроскопе, видны сферы с четкой ровной границей (рис. 3). Исследование рентгеновским микроанализатором показало, что сферы состоят полностью из углерода (наноалмазов, агрегированных в кластер).

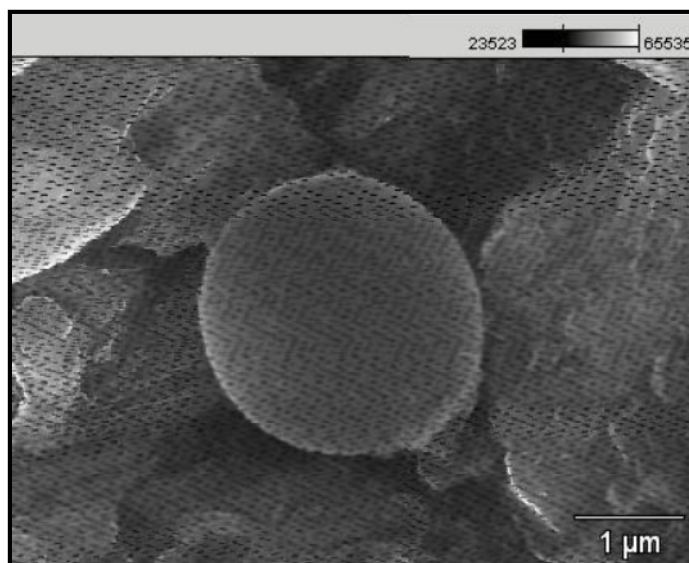


Рисунок 3. Фотоснимок наноалмазов, доочищенных ацетилацетонатами металлов

Обработкой рентгеновских фотоэлектронных спектров установлено, что содержание примесей в наноалмазах, очищенных с использованием стадии отжига с ацетилацетонатами металлов, не превышает 0.5 %.

Список литературы:

1. А.Ф. Демчук, В.П. Исаков. Металлические взрывные камеры. Красноярск, 2006, 300с.

2. А.М. Ставер, Н.В. Губарева, А.И. Лямкин, Е.А. Петров./ Способ получения алмаза А. с. СССР № 1165007, приоритет от 01. 07. 1982 г. /. <http://www.rusnanonet.ru/articles/12670/>
3. А.И. Лямкин. Образование наноалмазов при динамическом воздействии на углеродосодержащие соединения: Дисс. докт. физ.-мат. наук –Красноярск, 2004. - 321 с.
4. B.V. Spitsyn, J.L. Davidson, M.N. Gradoboev, N.V. Serebryakova, T.A. Karpukina, I.I. Kulakova, N.N. Melnic. Inroad to modification of detonation nanodiamond. *Diamond and Related Materials*. 2006. V. 15, № 2-3, P. 296-299.
5. Игуменов И.К., Исакова В.Г., Морозова Н.Б., Шипачев В.А. Способ получения трис-бета-дикетонатов редких платиновых металлов. // Патент N 96116612.
6. В.Г. Исакова, Э.А. Петраковская, А.Д.Балаев, Т.А. Колпакова Термические реакции фуллерена с трис-ацетилацетонатом железа III // Журнал прикладной химии 2003. Т. 76, Вып. 4, С. 597- 601;
7. V.G. Isakova, E.A. Petrakovskaya, V.P. Isakov, O.A. Bayukov, and D.A. Velikanov. The research of powder fullerene and ultra-dispersed diamonds composites with metal and oxide nano-particles // *The Physics of Metals and Metallography* 2006. V. 102, Suppl.1, p. 51-60);
8. Исаков В.П. Лямкин А.И., Исакова В.Г. Возможности применения нанопорошков взрывного синтеза в Красноярске // *Нанотехника*. 2006. № 8. С. 91-96.
9. В.Г. Исакова, В.П. Исаков. Термоокисление продуктов детонации взрывчатых веществ, инициируемое ацетилацетонатами металлов» // *ФТТ*. 2004. Т. 46. № 4. С. 607- 609.
10. Самсоненко, Н.Д. ЭПР, обусловленный поверхностью алмаза / Н.Д. Самсоненко, Е.В. Соболев // *ЖЭТФ*. Письма в редакцию. – 1967. – Т.5, №6. – С. 304-305.
11. Белянкина, А.В. Рентгенографические данные и спектры ЭПР взрывных алмазов / А.В. Белянкина, Т.А. Начальная, Ю.И. Созин, Л.А. Шульман // *Синтетические алмазы*. – 1975. – Вып.5. – С. 6-7.