

УДК 544.77.052.2:553.9-032.3

НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА РОЖКОВА

кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
заведующий лабораторией физико-химических исследова-
ний нанокристаллических материалов Института геологии
КарНЦ РАН

rozhkova@krc.karelia.ru

АГРЕГАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА В ШУНГИТАХ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗАХ

Исследованы агрегационные структуры, образующиеся в устойчивых водных дисперсиях наночастиц (НЧ) шунгитового углерода и ультрадисперсного алмаза детонационного синтеза. От структурно-динамических свойств гидратной оболочки, которая формируется благодаря особенностям свойств поверхности НЧ, зависят устойчивость водных дисперсий, кинетика агрегационных процессов и морфология формирующихся структур.

Ключевые слова: наночастицы, шунгитовый углерод, наноалмаз, агрегация

Сложность контроля над процессами, в которых участвуют наночастицы, связана с их агрегацией. Эта проблема особенно актуальна для углеродсодержащих материалов нового поколения, получаемых плазменными методами, к которым относятся фуллерены, нанотрубки и ультрадисперсные алмазы из-за их высокоразвитой поверхности и реакционной способности. Для эффективного применения новых материалов необходимо понять условия стабилизации наноразмерных элементов углерода, агрегирующих на стадии формирования структур. Наибольшие сложности связаны с пониманием процессов в водных дисперсиях НЧ углерода. От структурно-динамических свойств гидратной оболочки, которая формируется свойствами поверхности НЧ, зависят устойчивость системы, кинетика агрегационных процессов и морфология получающихся структур.

В работе приведены результаты исследования структур, образующихся в водных дисперсиях НЧ шунгитового углерода и ультрадисперсного алмаза детонационного синтеза.

Высокоразвитая поверхность НЧ углерода предопределяет особенности физико-химических свойств, большие скорости процессов массо- и теплообмена в материалах на их основе. Сложность контроля над процессами, в которых участвуют НЧ, объясняется усилением взаимодействия между НЧ, приводящего к их агрегации.

Эта проблема приобретает особенную актуальность при изучении углеродсодержащих материалов нового поколения, к которым относятся фуллереноподобные наночастицы, нанотрубки, луковичные структуры и ультрадисперсные алмазы, из-за их высокоразвитой поверхности и реакционной способности. Для их эффективного применения необходимо понять условия стабилизации наноразмерных элементов углерода, так как они агрегируют уже на стадии формирования структур [8]. Структура и динамика образования наномасштабной углеродной сетки может быть описана при сравнительном изучении углеродных НЧ благодаря их морфологическому и генетическому подобию [5].

Морфологически подобные структуры могут быть выращены из растворов и из расплавов. Кристаллы хорошего качества растут в метастабильной области фазовой диаграммы, в то время как высокая нестабильность межфазных границ в области перенасыщения может приводить к образованию фрактальных структур из НЧ или их агрегатов. В процессе эволюции дисперсных систем могут возникать наномасштабные периодические структуры. Такие структуры, по видимому, формируют трехмерную сетку шунгитового углерода (ШУ), что предопределяет интерес к механизмам агрегации и стабилизации НЧ в шунгитах [11].

В водных коллоидных растворах НЧ углерода механизмы взаимодействия усложняются, поскольку необходимо учитывать короткодействующие ориентационные взаимодействия, включающие в себя систему сопряженных водородных связей молекул воды, формирующей гидратную оболочку НЧ. От структурно-динамических свойств этой оболочки, которая формируется свойствами поверхности НЧ, и молярности расположения активных центров зависят устойчивость системы, кинетика агрегационных процессов и морфология получающихся структур [7].

Исследование водных коллоидов наночастиц ШУ и ультрадисперсного алмаза детонационного синтеза позволяет провести сравнительный анализ структур, формирующих эти материалы.

СТРУКТУРНАЯ ИЕРАРХИЯ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

Предложена модель двухуровневой структурной организации ШУ [1]. Агрегаты размером десятки-сотни нм описаны с помощью АСМ и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в диапазоне размеров от единиц до десятков нм и состоят из фрагментов менее 1 нм. Эти структуры были выделены при обработке водяным паром поверхности шунгитов и в устойчивых водных дисперсиях ШУ.

Методы малоуглового рентгеновского (МУРР) и нейтронного рассеяния (МУНР) позволили охарактеризовать изменение структурных параметров ШУ при различных воздействиях на углерод (МУРР) и подтвердить двухуровневую структурную иерархию с минимальными (основными) структурообразующими фрагментами < 1 нм (МУНР) благодаря методу контрастирования [4].

Устойчивые водные дисперсии получали при обработке ультразвуком порошка < 40 мкм в воде с последующей фильтрацией и центрифугированием дисперсии. Средний радиус частиц в дисперсии, по данным динамического светорассеяния (ДСР), составляет ~50 нм.

Высушенные водные дисперсии наночастиц ШУ были исследованы с помощью ЯМР ^{13}C и ^1H высокого разрешения. Сравнение полученных раз-

личных углеродных структур с переходными sp^2 - и sp^3 -формами гибридизации позволяет сделать вывод относительно базовой структуры ШУ как изогнутой графеновой плоскости. Используя экранирующее влияние протона на углеродное ядро, метод кросс-поляризации, оценили расстояние между атомом углерода базового фрагмента и атомом водорода, которое составило ~0,8 нм [12].

Масс-спектр водной дисперсии ШУ имеет максимум интенсивности при ~284 m/z, что соответствует массе основного элемента в дисперсии и практически совпадает с данными, полученными при лазерной абляции исходного шунгита (~300 m/z).

Формирование сетки наноразмерных агрегатов при осаждении из водной дисперсии ШУ исследовали с помощью МУРР. В пленке, осажденной из водной дисперсии, выделяются кластеры двух размеров – 7,7 нм и > 30 нм. Эти размеры практически совпадают с размерами глобул и их агрегатов, ранее описанных в исходном шунгите.

При обработке паром определены рост интенсивности сигнала, соответствующего размерности рассеивателя ~0,5 нм (при $2\theta_{\text{Br}} = 17^\circ$). При этом наблюдаемое уменьшение фрактальной размерности с 2,2 до 1,8 ПЭМ и электронная дифракция подтверждают размерность пор и толщину пленок, сформировавшихся после обработки паром в диапазоне 30–50 нм [2].

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ НАНОАЛМАЗА

Аналогичная двухуровневая организация была получена для ультрадисперсных алмазов (УДА) детонационного синтеза. Так, каждая частица УДА представлена монокристаллическим алмазным ядром, окруженным графеновой «шубой», которая определяет химическое состояние поверхности УДА. В исходном порошке наноалмазные частицы образуют прочные агломераты с размером частиц > 200 нм. Исходный УДА (производитель – Gansu Liru Lingyun NanoMaterial Co., Ltd., Lanjou, Китай) обрабатывали кислотой для удаления примесей и аморфного углерода, а затем измельчали в бисерной мельнице в воде. В качестве мелющих тел использованы циркониевые шарики (< 30 мкм) с последующим центрифугированием, что позволило получить дисперсию наноалмаза (НА) mdsn-D (NanoCarbon Research Institute Ltd., Япония) [6]. Порошок наноалмаза, полученный из mdsn-D дисперсии, был любезно предоставлен профессором Е. Осавой.

Использование ЯМР ^{13}C и ^1H высокого разрешения позволило установить наличие фазы sp^2 (графеновых фрагментов), сохранившейся на поверхности НА [10].

По данным ДСР, дисперсия характеризуется узким распределением частиц по размерам, средний размер – 6 нм [9]. Эксперименты по МУНР с использованием вариации контраста на дисперсиях НА в воде и диметилсульфоксиде

(ДМСО) подтвердили, что первичные частицы НА имеют характерный размер ~6 нм и образуют фрактальные агрегаты с объемной фрактальной размерностью около 2,3 [3].

Вклад неалмазного углерода (< 1 нм) в формирование фрактальной структуры НА при концентрировании водной дисперсии показан с помощью МУНР с использованием метода контрастирования [3].

По-видимому, базовый структурный элемент < 1 нм (графеновый фрагмент) и вода играют важную роль в формировании аналогичной структурной иерархии природного углерода шунгитов и синтетического наноалмаза.

Работа поддержана грантами ОНЗ РАН-5 и SI-Visby-00996/2008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рожкова Н. Н., Голубев Е. А., Сиклицкий В. И., Байдакова М. В. Структурная организация шунгитового углерода // Фуллерены и фуллереноподобные структуры / Ред. П. А. Витязь и др. М.: ИТМО БАН, 2005. С. 100–107.
2. Рожкова Н. Н., Горленко Л. Е., Емельянова Г. И., Езерский В. А., Лунин В. В. Влияние озона на структуру и физико-химические свойства ультрадисперсных формирований алмаза и шунгитового углерода // Сборник материалов 29-го Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». М.: МГУ, 2007. С. 16–32.
3. Avdeev M. V., Rozhkova N. N., Aksenov V. L., Garamus V. M., Willumeit R., Ōsawa E. Aggregate Structure in Concentrated Liquid Dispersions of Ultrananocrystalline Diamond by Small-Angle Neutron Scattering // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 9473–9479.
4. Avdeev M. V., Tropin T. V., Aksenov V. L., Rosta L., Garamus V., Rozhkova N. N. Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering // Carbon. 2006. Vol. 44. № 9. P. 54–61.
5. Kroto H. W., Walton D. R. M. The fullerenes: new horizons for the chemistry, Physics and astrophysics of carbon / Cambridge Univ. Press., 1993. 154 p.
6. Krüger A., Kataoka F., Ōsawa M., Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A. E., Vul' A. Ya., Ōsawa E. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 1722.
7. Lee S., Rossky P. A comparison of the structure and dynamics of liquid water at hydrophobic and hydrophilic surfaces // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. P. 3334.
8. O'Connell M. J., Bachilo S. M., Huffman C. B. et. al. Band gap fluorescence from individual Single-walled carbon Nanotubes // Science. 2002. Vol. 297. P. 593–596.
9. Ōsawa E. Monodisperse single nanodiamond Particulates // Pure & Appl. Chem. 2008. Vol. 80. P. 1365–1379.
10. Panich A. M., Shames A. I., Vieth H.-M., Takahashi M., Ōsawa E., Vul' A. Ya. Nuclear Magnetic Resonance Study of Ultrananocrystalline Diamonds // Eur. Phys. J. B. 2006. Vol. 52. P. 397.
11. Rozhkova N. N. Role of Fullerene-like Structures in the Reactivity of Shungite Carbon as Used in New Materials with Advanced // Perspectives of Fullerene Nanotechnology, Dordrecht: Kluwer Academic Pub. Properties / E. Ōsawa (ed.). 2002. P. 237–251.
12. Rozhkova N. N., Gribanov A. V., Khodorkovskii M. A. Water mediated modification of structure and physical chemical properties of nanocarbons // Diamond Relat. Mater. 2007. Vol. 16. P. 2104–2108.