

## КОМПОЗИТЫ ВИДА ЯДРО–ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО ОКИСЛЕННОЙ ШИХТЫ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

© **В. Г. Суцев<sup>1</sup>**, **В. Ю. Долматов<sup>1\*</sup>**, **А. А. Малыгин<sup>2</sup>**, **В. А. Марчуков<sup>1</sup>**,  
**К. М. Королев<sup>3</sup>**, **А. О. Дорохов<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»,  
192076, г. Санкт-Петербург, Советский пр., д. 33-а

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

<sup>3</sup> ООО «Эксперт проект», 195112, г. Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., д. 68

<sup>4</sup> АО «Завод «Пластмасс», 456604, г. Копейск, Челябинская обл., пос. Советов

\* E-mail: diamondcentre@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 мая 2019 г.

После доработки 25 октября 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

*Представлены результаты исследования по получению графит-алмазных наноконпозиций путем частичного окисления шихты детонационного синтеза в водных растворах азотной кислоты под давлением в интервале температур 120–230°C. Селективному окислению подвергали часть графитовой оболочки. На основании результатов кинетических исследований в 400 мл автоклаве предложена схема процесса окисления, в основе которой лежит радикальная цепная реакция с участием диоксида азота и углерода графит-графеновой оболочки на поверхности частиц. Определены условия синтеза основных типов графит-алмазных наноконпозиций различной степени окисленности. На пилотной установке в качающемся титановом автоклаве емкостью 12 л наработаны опытные партии продукта, что позволило оценить возможность масштабирования разработанного лабораторного процесса.*

**Ключевые слова:** детонационная наноалмазная шихта; детонационные наноалмазы; графит-алмазные наноконпозиции; химическая очистка; кинетика окисления

DOI: 10.31857/S0044461820050060

Наноконпозиционные системы вида (нано)ядро–(нано)оболочка находят широкое применение как каталитические, сорбционные материалы, наполнители композиционных материалов и др. [1]. Получение таких композитов осуществляют путем нанесения на поверхность исходной матрицы функциональных нанопокрываний различными способами — химическим осаждением из газовой фазы, методом молекулярного наслаивания, с применением золь-гель процесса и др. [1]. Одним из наиболее динамично развивающихся способов создания наносистем ядро–оболочка является метод молекулярного наслаивания (Atomic Layer Deposition), основанный на реализации в заданной последовательности химических реакций между подводимыми к носителю реагентами и функциональными группами на поверхности твер-

дофазной матрицы [1]. При этом на поверхности формируется нанопокрывание заданной толщины с атомно-молекулярной точностью в режиме самоорганизации при формировании мономолекулярного слоя.

В последние годы активно проводятся исследования по получению систем ядро–оболочка методом, альтернативным молекулярному наслаиванию, путем травления поверхности на атомно-молекулярном уровне. Метод получил название «атомно-слоевое травление» (Atomic Layer Etching) [2]. Таким образом, возможны два альтернативных подхода к синтезу систем вида ядро–оболочка: по аналогии с нанотехнологиями — формирование оболочки «снизу вверх», т. е. наращивание функционального слоя на подложке, и наоборот, — «сверху вниз», т. е. удаление

поверхностного слоя с образованием поверхности нового состава.

Метод детонационного синтеза наноалмазов, основанный на подрыве взрывчатых смесей с отрицательным кислородным балансом в специальных камерах, позволил решить проблему промышленного получения нанодисперсного углеродного материала, содержащего в своем составе нанокристаллиты алмаза (далее — наноалмазы) [3–8].

Длительное время основное внимание уделялось либо первичному продукту — шихте детонационного синтеза (далее — шихта), частицы в которой представляют собой систему ядро–оболочка, сформированной фактически по принципу «снизу вверх», либо конечному продукту — наноалмазу высокой степени очистки. Среди многочисленных вариантов очистки (т. е. удаления оболочки) наиболее эффективным представляется окисление шихты водными растворами азотной кислоты (концентрация 45–57%) при температуре 230–250°C под давлением 80.00 атм [3, 9, 10]. Этот способ является в настоящее время наиболее пригодным для промышленной реализации.

После многоступенчатой отмывки от солей и азотной кислоты может быть получен гидрозоль наноалмазов в виде 5–7%-ного концентрата. Содержание окисляемого углерода в наноалмазах составляет величину 0.5–1%. Зольность отмытого продукта 0.2–0.8%. Эти показатели являются очень хорошими для первичного технического продукта и свидетельствуют о том, что проблема очистки в основном решена. Однако в последнее время возник интерес к продуктам неполного окисления шихты [10–13].

Согласно современным представлениям наночастица алмазной шихты представляет собой сложную структуру, состоящую из алмазоподобного ядра ( $sp^3$ ), переходных углеродных структур ( $sp^2$ – $sp^3$ ), графит-графеновой оболочки из фрагментов ароматических структур различной степени упорядоченности и так называемого аморфного углерода (ароматические структуры с недоокисленными боковыми цепями, окруженные функциональными кислородсодержащими группами [8, 11]. В ходе химической очистки шихты закономерно изменяется количественный, качественный и структурный состав оболочки, сформировавшейся на поверхности наночастиц алмаза в результате детонационного синтеза. При этом можно полагать, что промежуточные продукты окисления, имеющие разный функциональный состав поверхности, представляют собой соединения и с другими свойствами по сравнению с исходным материалом, т. е. графит-алмазные промежуточные структуры являются фактически новыми нанокompозитами ви-

да ядро–оболочка, формирующимся по принципу «сверху вниз». Такие графит-алмазные нанокompозиции могут быть получены при использовании более низких температур и давлений, концентрации азотной кислоты, что существенно упрощает технологию и как следствие стоимость полученных продуктов. Важной задачей при создании указанных материалов является решение проблемы строго контролируемого и регулируемого удаления заданного количества оболочки.

Цель исследования — разработка методов получения группы нанокompозитов вида ядро–оболочка на основе нанодисперсного алмаза с покрытием заданного состава и строения, формирующимся за счет селективного окисления графит-графенового слоя водными растворами азотной кислоты под давлением.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовалась нейтральная шихта с содержанием наноалмазов 28% («Электрохимприбор», Россия) и шихта с содержанием наноалмазов 50% (АО «Синта», Беларусь). Зольность шихты находилась в пределах 3–6%.

Для окисления использовали 57–62%-ный водный раствор азотной кислоты (квалификация х.ч.). Для разбавления до требуемой концентрации применяли воду после очистки методом обратного осмоса.

Кинетические исследования проводили с использованием автоклава объемом 400 мл, помещаемого с помощью дистанционного привода в термостатированный медный блок, заполненный жидким металлическим сплавом Розе. Нагрев и поддержание температуры осуществляли с помощью управляемых электронагревательных элементов. Охлаждение автоклава проводили перемещением его в емкость с холодной водой. Это позволяло за счет эффективного теплоотвода быстро затормозить процесс окисления. В ходе эксперимента фиксировали такие параметры, как количество загружаемых реагентов, температура и давление внутри автоклава, температура внешней его стенки.

После завершения процесса окисления давление в автоклаве доводили до атмосферного, коллоидный раствор количественно извлекали и разбавляли дистиллированной водой 1:10 и отстаивали для осаждения твердой фазы. Далее анализировали раствор на содержание азотной кислоты, после чего верхний слой декантировали, осадок дважды промывали водой и высушивали при температуре 125–130°C.

Высушенный продукт анализировали на зольность, на содержание кислотных групп по общей

кислотности, на остаточный окисляемый углерод по бихроматной методике.

Концентрацию кислорода в поверхностном слое определяли методом электронной спектроскопии. Рентгенограммы сухих образцов были получены с использованием рентгенофазового анализа. Удельную поверхность образцов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера. ИК-спектры регистрировали по стандартным методикам. Методики анализа приведены в работе [11].

Наработку опытных партий продукта проводили на укрупненной пилотной установке в качающемся термостатируемом титановом автоклаве объемом 12 л, что позволило проверить возможности масштабирования разрабатываемого процесса.

### Обсуждение результатов

Главной проблемой являлось изучение возможности контролируемой остановки процесса на различных стадиях окисления углеродной фазы с требуемой степенью конверсии, что необходимо для получения продукта заданного состава и строения и как следствие с необходимыми характеристиками. Для решения этой задачи потребовалось исследовать процесс с точки зрения кинетики окисления в широком интервале возможных значений управляющих параметров.

Из экспериментальных кривых (рис. 1), отражающих кинетику окисления в различных условиях (температура, концентрация кислоты и ее избыток),

следует, что в зависимости от температуры и других начальных условий наблюдается переход от медленно протекающей реакции окисления углеродной компоненты к самоускоряющемуся процессу окисления с завершением реакции, о чем свидетельствует плато на представленной зависимости. В итоге получается S-образная кинетическая кривая, характерная для цепных высокотемпературных жидкофазных реакций окисления в среде водных растворов азотной кислоты [14].

Механизм окисления азотной кислотой может радикально изменяться с переходом от медленно протекающего процесса окисления шихты, идущего, как правило, по электрофильному механизму, к цепным радикальным химическим реакциям, идущим при высокой температуре. Последние обусловлены жидкофазным гомолитическим распадом азотной кислоты с образованием свободнорадикальных частиц [14].

Проведение процесса окисления под давлением позволяет расширить температурный диапазон окисления, ограниченный кипением жидкой реакционной массы, и существенно снизить требования по допустимой концентрации азотной кислоты и ее избытку (модулю).

Величина давления в автоклаве в процессе окисления шихты свидетельствует о степени окисления углеродной оболочки нанодiamondов (рис. 1, б). Изменение значений давления в определенной степени позволяет не только судить о скорости протекания окислительного процесса, но и наблюдать различные

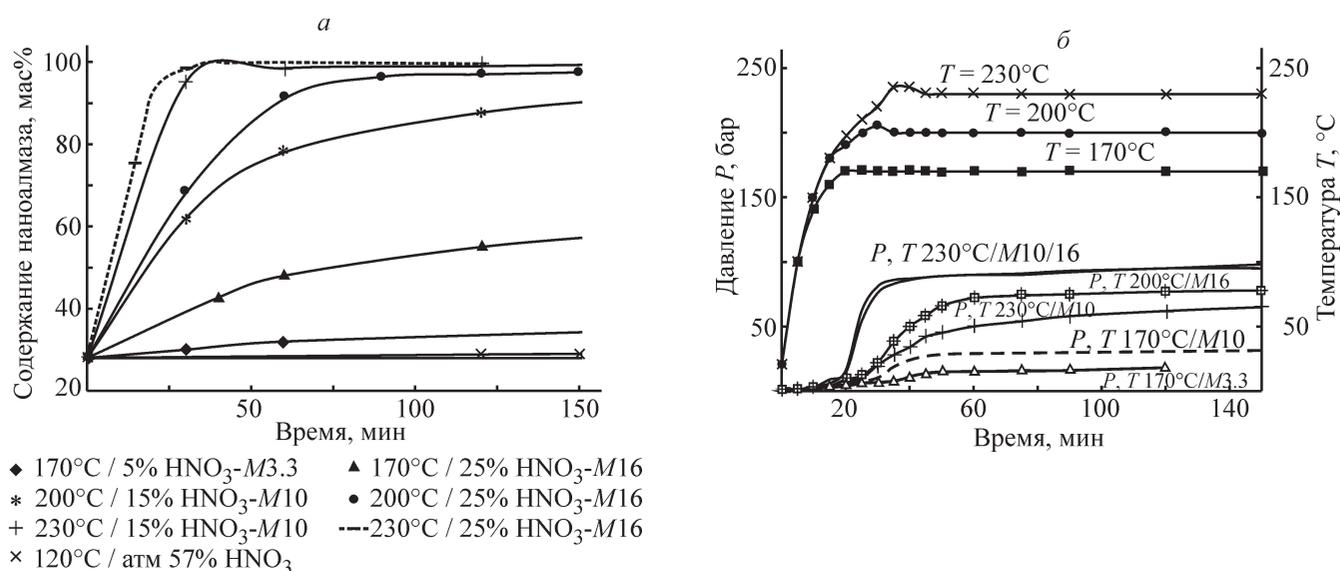


Рис. 1. Содержание нанодiamondов в шихте в зависимости от условий проведения процесса по температуре, начальной концентрации азотной кислоты, ее модуля  $M$  ( $M$  — массовое отношение исходной азотной кислоты в расчете на 100%  $\text{HNO}_3$  к исходной шихте) и времени выдержки (а) и соответствующие изменения давления и температуры внутри автоклава по ходу протекания процесса (б).

периоды его развития. Результирующий показатель давления, безусловно, будет зависеть от степени заполнения автоклава жидкой фазой, концентрации твердой фазы и температуры реакции, но он хорошо отражает относительные скорости газовой выделения и соответственно позволяет контролировать непрерывно окислительный процесс. Проведение окисления при достаточно высоких температурах (150–180°C) приводит к выраженному самоускорению реакции, что показывает темп роста давления (рис. 1, б).

По схеме, предложенной еще в работах Титова и развитой Баллодом и Штерном, в основе рассматриваемых превращений лежат радикальные цепные процессы [15, 16]. И хотя схема изначально была разработана для газовой фазы, она во многом оказалась справедливой и для жидкофазных процессов, что хорошо согласуется с явлениями, наблюдаемыми при окислении графитовой оболочки нанодiamondных частиц. Начальный период реакции обычно связан с накоплением достаточной концентрации радикалов-инициаторов, поэтому необходимо проведение процесса окисления при высоких температурах. В роли инициаторов цепного процесса могут выступать продукты гомолитического термораспада азотной кислоты:  $\text{NO}_2^*$ ,  $\text{NO}_3^*$ ,  $\text{OH}^*$ ,  $\text{O}^*$ . Несмотря на их низкую концентрацию, такие высокоактивные радикалы, как  $\text{OH}^*$  и  $\text{NO}_3^*$ , способны непосредственно инициировать цепной процесс за счет взаимодействия с атомами водорода ароматических групп, входящих в состав графен-графитовой оболочки нанодiamondа. Радикал  $\text{NO}_2^*$ , концентрация которого может быть достаточно велика в силу высокой устойчивости, рекомбинирует с образующимся фенильным радикалом. Образовавшееся нитросоединение легко распадается за счет диспропорционирования до оксида азота и феноксильного радикала. При наличии в системе большого количества доноров водорода, входящих в состав ароматических колец графит-графеновой оболочки, образовавшийся феноксильный радикал может отрывать один из атомов водорода от данной оболочки, образуя спиртовую группу и завершая таким образом первичный акт окисления. Одновременно воспроизводится другой фенильный радикал из графит-графеновой оболочки, продолжая таким образом развитие цепи. Перераспределение энергии в напряженном ароматическом кольце, возникающее при атаке обычно высокоактивного феноксильного радикала, ведет к разрыву двойной связи и образованию, таким образом, сразу двух потенциальных реакционных центров, способных продолжать цепь или даже быть источником разветвления цепи. Окисление при разрыве ароматического коль-

ца протекает сразу по двум реакционным центрам. Основная роль радикалоподобных частиц диоксида азота — это введение кислородных групп. Малая химическая активность диоксида азота как радикала способствует длительному периоду его жизни, предопределяющему возможность его накопления в достаточно высоких концентрациях, в отличие от активных короткоживущих радикалов-инициаторов. Диоксид азота может участвовать и непосредственно в формировании цепи, например осуществляя отрыв водорода от спиртовой группы, но эта роль является второстепенной. В любом случае каждый акт окисления сопровождается введением кислородной группы в углеродное соединение и образованием  $\text{NO}$ . Появившийся в системе оксид азота вступает в быструю равновесную реакцию с азотной кислотой:



В целом именно реакция (1) определяет опережающий рост концентрации диоксида азота и обеспечивает итоговый рост скорости окисления в период скачка. Количество вовлеченной в процесс дополнительной азотной кислоты определяется прежде всего ее текущей концентрацией и температурой процесса. Азотная кислота непосредственно не участвует в процессе окисления, но является источником радикалов-инициаторов и собственно окисляющего агента — диоксида азота. В дальнейшем следует цепочка окислительных превращений образовавшихся органических радикалов по аналогичному механизму, ведущих к последовательной деградации ароматических систем и завершающихся отщеплением предельно окисленного углерода в виде  $\text{CO}_2$ . Самоускоряющееся течение реакции визуально наблюдается по росту давления в автоклаве. Протекание быстрой экзотермической реакции можно оценить по опережающему росту температуры в автоклаве по сравнению с температурой в термостате. Величина температуры в автоклаве определяется в зависимости от других условий (загрузка автоклава по окисляемому продукту, соотношение реагентов) и ограничена прекращением равновесного распада азотной кислоты при достижении максимума концентрации диоксида азота. Но далее, достигнув максимальной для данной системы скорости, что соответствует максимальной концентрации окислителя, реакция переходит в состояние замедляющейся реакции, характерной для кинетики обычных химических процессов. Окислению подвергается лишь тонкий слой графита на поверхности наночастицы, что и обуславливает высокую скорость окисления. В результате на

завершение реакции требуется время, значительно превосходящее продолжительность периода скачкообразного развития окислительного процесса.

Полученные данные (рис. 2) подтверждают наличие трех различных кинетических областей окисления неалмазного углерода, в которых на каждом этапе превращения изменяются скорость и состав реагентов определяющей скорость процесса реакции. Воздействие двух факторов — температурного и химического обуславливает специфический скачко-

образный характер подъема давления и соответственно увеличение скорости химического превращения реагентов на определяющем этапе окислительного процесса.

Сочетание разных механизмов зарождения цепей под воздействием высокоактивных короткоживущих радикалов и их продолжения под действием окислительного агента — диоксида азота, способных накапливаться в высоких концентрациях, является специфической особенностью жидкофазных процессов окисления азотной кислотой при высоких температурах. В любом случае протекание реакции (1) обеспечивает опережающее нарастание концентрации диоксида азота (или эквивалентного количества  $N_2O_4$ ). При этом распадается лишь часть азотной кислоты. Ее количество определяется лишь числом актов с участием NO. Для сравнения (рис. 2) приведены кинетические кривые в условиях, близких к изотермическим, но при различной температуре (170, 200, 230°C). Из представленных зависимостей следует, что изменяется лишь временное соотношение периодов самоускоряющейся химической реакции, периода скачкообразного развития и перехода ее к ниспадающему характеру кинетики окисления, причем чем выше температура, тем меньше период скачкообразного развития реакции.

Окисление углеродной неалмазной компоненты в шихте азотной кислотой может протекать до разных степеней восстановления и различного набора продуктов реакции ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $N_2$ ). Поэтому стехиометрическое массовое отношение окисляемый углерод/азотная кислота можно поддерживать в широких пределах 4.2–20 в зависимости от необходимой глубины окисления неалмазного углерода и необходимого времени процесса окисления. Углеродные фрагменты могут весьма различаться по размерам, форме и доступности к действию окисляющего агента (в данном случае диоксида азота).

В шихте по реакционной способности можно выделить следующие углеродные структуры:

- 1) аморфный углерод (остатки коротких углеродных фрагментов и ароматические кольца);
- 2) разупорядоченные графит-графеновые фрагменты со свободным доступом окисляющего агента к реакционной зоне;
- 3) плотные «стопки графит-графеновых структур» с ограниченным доступом окисляющего агента в силу стерических затруднений;
- 4) углеродные фрагменты переходных структур  $sp^3$ – $sp^2$  от графита к алмазному ядру.

В силу структурных различий они могут иметь различия в доступности к реакционным центрам

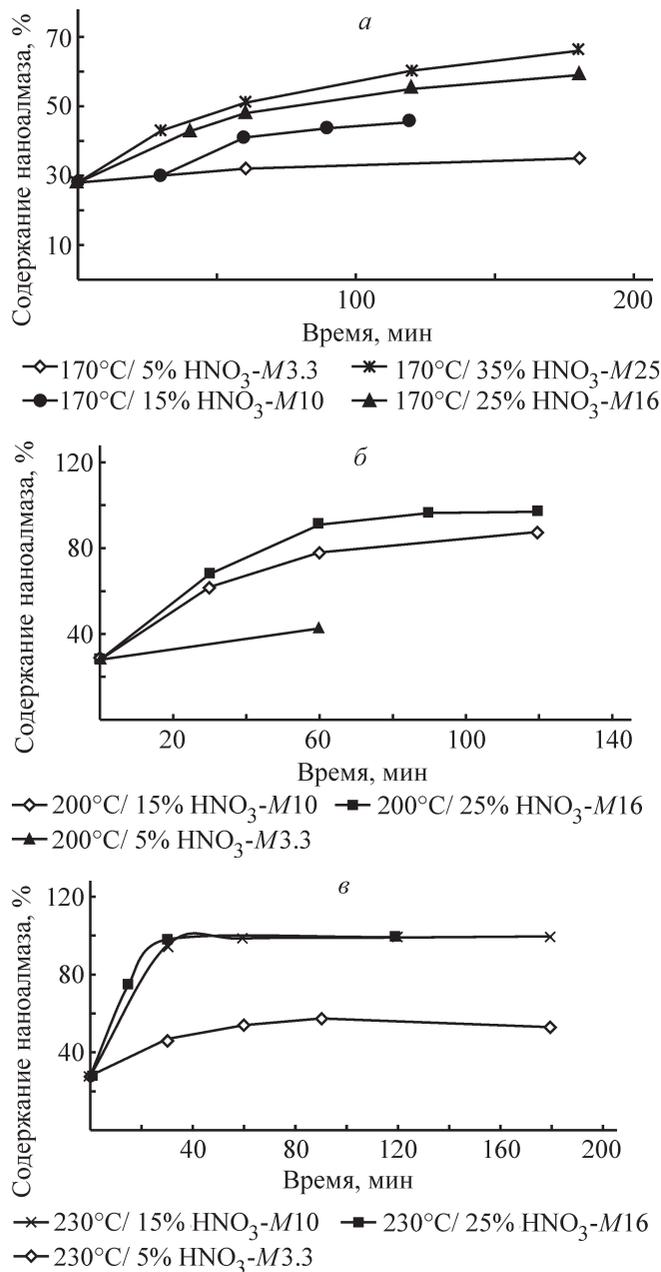


Рис. 2. Зависимость содержания нанодиазма в графит-алмазной наноконпозиции от времени реакции для разных начальных концентраций и избытка азотной кислоты при 170 (а), 200 (б), 230°C (в).

окисляющих агентов и соответственно скорости окисления.

Иллюстрацией этого является сравнение зависимостей содержания углеродной компоненты по анализу окисляемого углерода (кривая 2) и по эмпирически определенной убыли массы окисляемого образца (кривая 1) по ходу нарастания конверсии (рис. 3).

Если считать, что потеря массы образца характеризует истинную степень конверсии по углероду за счет его превращения в диоксид углерода, то кривые 1 и 2 на рис. 3 должны совпадать, однако отклонения одной от другой превышает ожидаемую экспериментальную ошибку. Это явление невозможно объяснить, рассматривая лишь изменения в графитовой оболочке без учета влияния процессов окисления, формирующих состав и структуру функциональных кислородсодержащих групп, сосредоточенных на внешних атомах углерода. Наблюдаемые явления фактически отражают разницу в скоростях неполного окисления углерода, т. е. в основе наблюдаемых различий лежат разные конкурирующие химические процессы.

Характерным является изменение содержания кислорода в поверхностном слое наночастиц, определенное методами электронной спектроскопии для химического анализа. Содержание кислорода характеризует общую степень окисленности углеродной поверхности независимо от структуры кислородсодержащих группировок (табл. 1).

В начальный период окисления наблюдается достаточно резкое увеличение доли кислорода из-за идущих окислительных процессов, затем происходит кратковременное падение этой величины до 6–7% с восстановлением значений порядка 8% на заключительной стадии (табл. 1). Полученные результаты

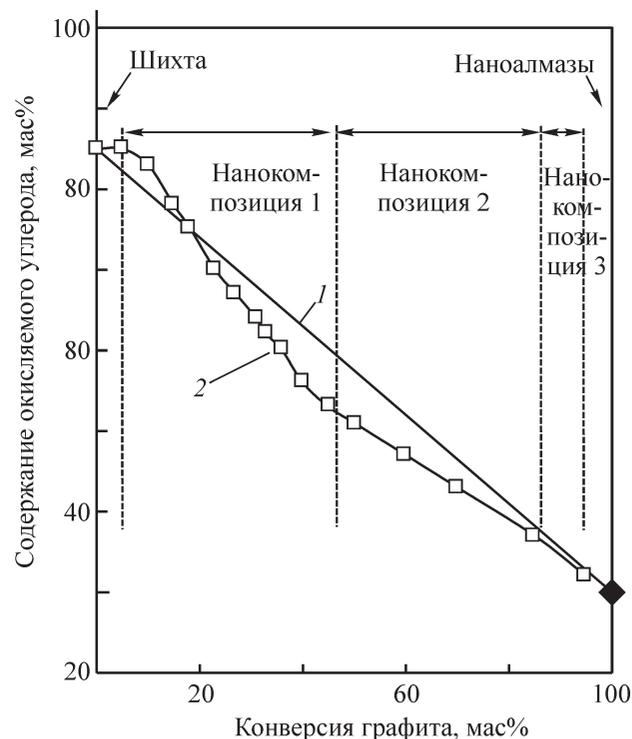


Рис. 3. Сравнительные кривые конверсии графитовой оболочки в зависимости от метода оценки углерода: по убыли графита (1), по анализу окисляемого графита (2).

можно объяснить послойным окислительным стратификацией графитовой оболочки, при этом окисленные группы сосредоточены преимущественно на поверхности оболочки.

Другим удобным критерием, позволяющим судить о степени окисленности, является содержание в выделенном продукте карбоксильных групп. Данный сравнительно легко контролируемый параметр позволяет оценить состояние углерода до стадии декар-

Таблица 1

Общее содержание кислорода и карбоксильных групп в поверхностном слое наночастиц

Образец	Содержание детонационных наноалмазов в алмазной шихте	Конверсия углеродных атомов оболочки	Содержание кислорода в поверхностном слое	Содержание карбоксильных групп
	мас%			
Шихта	50	0	2	0
Графит-алмазная наноконпозиция 1	55–60	40	8	4
Графит-алмазная наноконпозиция 2	60–85	60	6	2.5
Графит-алмазная наноконпозиция 3	85–95	90	7	1,8
Наноалмаз	—	100	8	0.5

бокислирования. Содержание карбоксильных групп в зависимости от степени конверсии также имеет экстремальную зависимость, отражающую разницу между скоростями образования и декарбокислирования.

Различие в реакционной способности определяется прежде всего доступностью реакционных центров. Можно предположить, что вначале в реакцию будут вступать наиболее реакционноспособные и легкодоступные атомы углерода (фрагменты углеродных цепочек), затем неупорядоченные графитовые структуры. В последнюю очередь окислению в силу ограничений по доступности реакционных центров будут подвергаться плотные слои графита, непосредственно примыкающие к граням алмазного ядра.

Уменьшение модуля (избытка окисляющего агента) является весьма эффективным средством ограничения окисления, но недостаточным. Ожидаемого перегиба кинетических кривых, обусловленного исчерпанием окислителя, не наблюдалось. Повышение температуры вызывало стабильное повышение глубины конверсии. Тем не менее ограничение по модулю (недостаток азотной кислоты) оказалось достаточным фактором в совокупности с температурой и концентрацией азотной кислоты для обеспечения селективного окисления.

Предлагаемая схема с использованием ограничений по температуре, модулю и концентрации азотной кислоты открывает методы синтеза графит-алмазных наноконпозиций 1–3 с управляемым соотношением

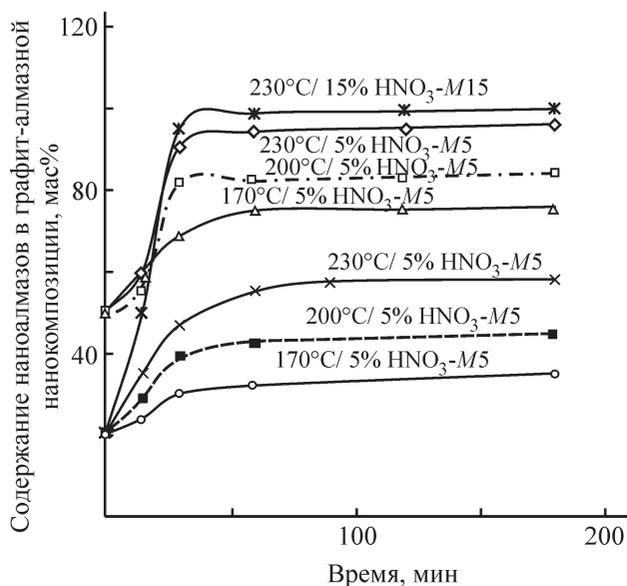


Рис. 4. Селективное окисление шихты водным раствором 5%-ной азотной кислоты с получением графит-алмазной наноконпозиции с различным содержанием недоокисленной графитовой оболочки.

углерода оболочки и ядра. Так, на примере окисления 5–10%-ной азотной кислотой показано, что, варьируя температуру, можно затормозить реакцию на любой желаемой стадии конверсии в пределах 0–90% (рис. 4).

Качественные изменения в составе графит-алмазной наноконпозиции можно проследить по ИК-спектрам опытных образцов продукта различной степени окисленности (рис. 5).

Приведенные инфракрасные спектры демонстрируют повышение содержания окисленных групп графитовой оболочки по мере нарастания глубины окисления. Об этом свидетельствуют валентные колебания гидроксильных  $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  и карбонильных групп  $1720\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , а также гидроксильных групп в районе  $1380\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ . Последние могут маскировать нитрогруппы в ароматическом кольце за счет размытости пиков. Пики в районе  $1630\text{--}1625\text{ см}^{-1}$  следует отнести к кристаллизационной воде, тесно связанной с наночастицей. Соотношение графитовой компоненты и алмазной удовлетворительно прослеживается на рентгенограммах с различным содержанием этих продуктов.

Рентгенограммы образцов различных графит-алмазных композиций (1–3) приведены на рис. 6. Из них видно, что по мере окисления графита сигналы в области углов  $2\theta = 26.45$  и  $2\theta = 42.40^\circ$  существенно уменьшаются, что говорит о разложении графитовой составляющей и обогащении продукта собственно нанодiamondами. Данные (вышеуказанные сигналы) при соответствующей доработке могут быть использованы для количественной оценки содержания нанодiamondов в графит-алмазной наноконпозиции.

Метод позволяет получить аналоги нанодiamondа того же порядка размерности как в виде гидрозольа,

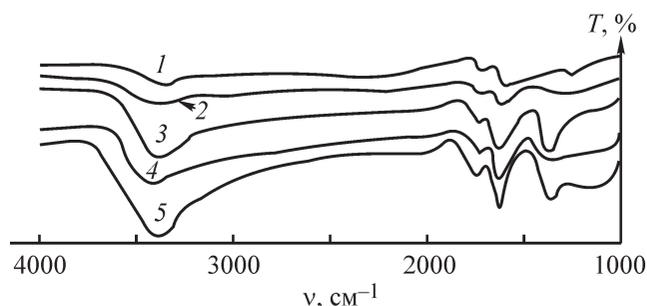


Рис. 5. Инфракрасные спектры опытных образцов, отвечающих основным типам исследуемой композиции. 1 — шихта, 2 — графит-алмазная наноконпозиция 1 (содержание алмазной фазы 50%), 3 — графит-алмазная наноконпозиция 2 (содержание алмазной фазы 68%), 4 — графит-алмазная наноконпозиция 3 (содержание алмазной фазы 90%), 5 — нанодiamondы (очищ.).

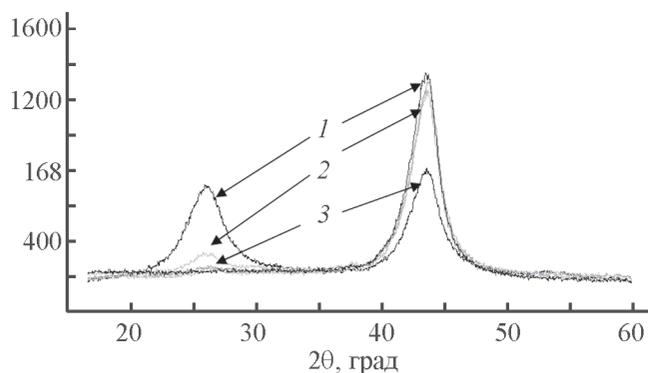


Рис. 6. Рентгенограммы образцов с различным содержанием графита и алмаза.

1 — графит-алмазная наноконпозиция 1 (содержание алмазной фазы 50%), 2 — графит-алмазная наноконпозиция 2 (содержание алмазной фазы 68%), 3 — графит-алмазная наноконпозиция 3 (содержание алмазной фазы 90%).

так и в виде сухого твердого продукта с близкими и высокими показателями по удельной поверхности (графит-алмазная наноконпозиция 1 —  $290 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , графит-алмазная наноконпозиция 2 —  $320 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , графит-алмазная наноконпозиция 3 —  $380 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и сходной структурой кислородной оболочки, но по существу более низкой цене.

Совокупность критических точек изменения параметров позволяет выделить области существования различных типов графит-алмазной наноконпозиции и имеющиеся между ними различия, касающиеся состава, соотношения алмазных и неалмазных форм углерода и кислородных группировок (рис. 7).

*Графит-алмазная наноконпозиция, тип 1 (переходная структура от шихты к графит-алмазной наноконпозиции).* В начальной стадии окисления образуется рыхлая оболочка из продуктов, целиком покрытая различными кислородными группами. В общем случае в ходе многоступенчатой окислительной цепной реакции могут образовываться все виды кислородсодержащих групп (спиртовые, кетонные, ангидридные, карбоксильные). Если считать, что поверхностные атомы углерода составляют не менее 10–15 мас%, то по сути каждый поверхностный атом углерода оказывается связанным с кислородсодержащей группировкой. Частично это обусловлено тем, что окислению подвергаются мелкие частицы неструктурированного углерода, оторвавшиеся не полностью от основной массы графитовой оболочки. Количество карбоксильных групп колеблется на уровне 3–5 мас% при общем содержании кислорода 6–8 мас%. Доля алмазоподобных структур в таком продукте не превышает 50–60 мас%, что со-

ответствует содержанию неокисленного углерода 30–40 мас%.

Рыхлые окисленные оболочки, тем не менее, оказываются достаточно прочно связанными с оставшейся наночастицей силами сорбции или оставшимися химическими связями. Эти продукты с активированной поверхностью за счет частично окисленной полярной оболочки обладают чрезвычайно высокой устойчивостью в состоянии разбавленных гидрозолей. Но добиться стабильных характеристик возможно только при окислении графита до уровня содержания алмазной фазы не менее 50 мас%.

*Графит-алмазная наноконпозиция, тип 2 (основная структура графит-алмазной наноконпозиции).* По мере нарастания глубины окисления, что неизбежно требует ужесточения параметров окисления, изменяется структура продуктов реакции. В области более высоких температур начинают преобладать процессы полного глубокого деструктивного распада углеродной матрицы вплоть до образования углекислого газа. Содержание карбоксильных групп падает в 2–3 раза и стабилизируется на уровне 2–3 мас%. Это связано с тем, что происходит послойное отщепление и деструктивный развал ароматических колец, образующих плотные стопки. Доступ к внутренним частям графитовой «скорлупы» оказывается затрудненным. Но характер окисления и образующиеся продукты изменяются мало. Состав окисленных групп при переходе от одного слоя к другому изменяется незначительно. Процесс окисления начинает затрагивать все более глубокие графитовые слои оболочки, окружающие алмазное ядро. Отличительной особенностью образующегося нового продукта — графит-алмазной наноконпозиции — является исключительный характер крепления кислородных групп на  $sp^2$ -гибридизованных атомах углерода в составе ароматических структур. Этот фактор определяет поверхностные свойства наноконполита. В частности, из-за уменьшения количества высокополярных групп на поверхности (ОН, СООН) несколько снижается устойчивость гидрозолей и облегчается перевод нитратов в водорастворимую форму.

Убыль графитовой компоненты приводит к плавному нарастанию содержания алмаза в твердом продукте на уровне 60–85 мас%, содержание неокисляемого углерода находится на уровне 10–30 мас%. Такая система является стабильной, с упорядоченной структурой внешнего кислородсодержащего слоя.

*Графит-алмазная наноконпозиция, тип 3 (переходная структура графит-алмазная наноконпозиция–наноалмаз).* Образуется на заключительной

стадии, когда содержание алмазной фазы возрастает до 85–95%. Происходит нарушение сплошности ароматических колец, размещение их приобретает островковый характер, но именно в этот период наблюдается быстрое падение содержания карбоксильных групп, имеющее скачкообразный характер. Это объясняется сменой углеродного носителя, представляющего собой графитовые кольца и имеющего тип гибридизации углеродных атомов  $sp^2$ , на носитель углеродных атомов типа  $sp^3$ . Последнее способствует более легкому декарбонизированию и как следствие снижению числа карбоксильных групп.

Следует отметить, что травление графитовой оболочки в заключительной части процесса является лимитирующей стадией. На этой стадии происходят качественные изменения структуры наночастицы, связанные с нарушением сплошности графитовой оболочки. Визуально это проявляется в изменении цветности продукта от интенсивно-черного к светло-серому. Содержание неокисленного углерода падает до уровня 5–1 мас%. При этом одновременно присутствуют кислородные группы, связанные с остатками графитовых структур  $sp^2$ , и кислородные группы, связанные с освобождающимися атомами углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации.

Наличие островков остатков графитовых структур является характерным признаком переходного периода от шихты к нанодiamondам. В итоге качественно изменяется состав и соотношение функциональных групп. Возрастает доля процессов декарбонизирования, в результате чего содержание карбоксильных групп, например, падает до уровня 0.3–0.8 вместо 2–3 мас%.

Таким образом, свойства графит-алмазной наноконпозиции определяются окислительной деструкцией графит-графеновой оболочки, которая может быть достигнута разными способами. Особенно следует учитывать начальное содержание алмазов в шихте, так как эта величина определяет расход окисляющего агента.

Образцы различных графит-алмазных наноконпозиций были получены на укрупненной пилотной установке в качающемся титановом автоклаве объемом 12 л с использованием в качестве окислителя 5–10 мас% азотной кислоты (табл. 2, 3).

Все полученные образцы показали хорошее соответствие предполагаемым показателям графит-алмазных наноконпозиций 1–3 по выходу твердого продукта. Размолотые и сухие продукты представляли собой однородные порошки черного или серо-чер-

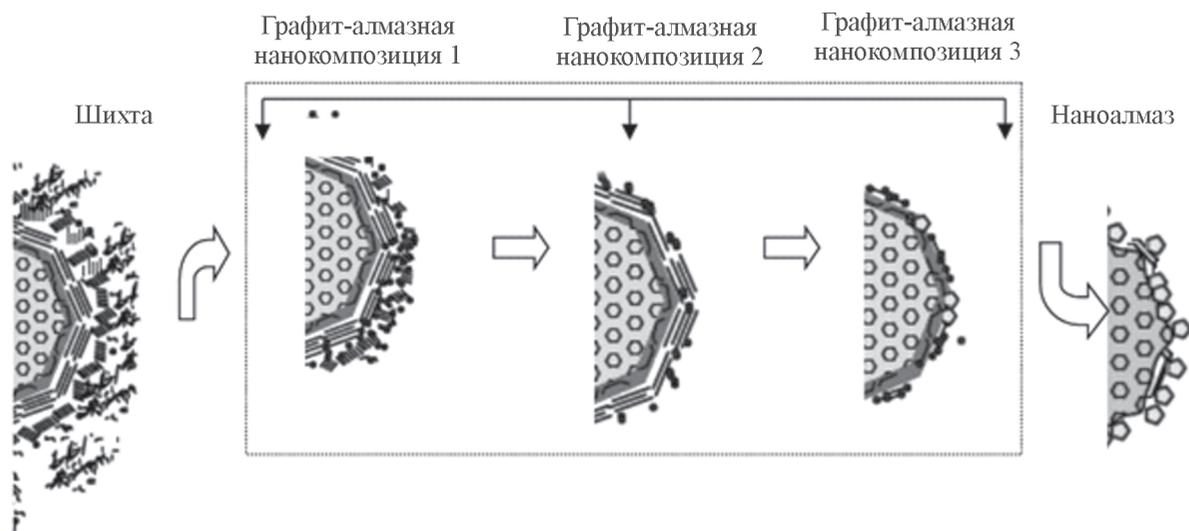


Рис. 7. Схема получения графит-алмазных наноконпозиций различных типов из шихты.

Графит-алмазная наноконпозиция 1 — графит-алмазная композиция, полученная после удаления аморфного углерода и неупорядоченных ароматических колец структур графита. Содержит максимальное количество карбоксильных групп 4–5 мас%. Содержание алмазов 55–60 мас%.

Графит-алмазная наноконпозиция 2 — графит-алмазная композиция, полученная деструктивным окислением графит-графеновой оболочки, с фиксацией кислородсодержащих групп на углероде  $sp^2$  ароматических колец. Содержание карбоксильных групп 2–3 мас%. Содержание алмазной фазы 60–85 мас%.

Графит-алмазная наноконпозиция 3 — графит-алмазная композиция, полученная окислением остаточных ароматических структур углерода  $sp^2$  и углерода  $sp^3$  переходных структур. Содержание карбоксильных групп изменяется от 2 до 0.5 мас%. Содержание алмазов 85–95 мас%.

Таблица 2

Параметры окисления в качающемся автоклаве при опытной проверке режимов получения графит-алмазных нанокomпозиций

№ опыта	Шихта, г	Содержание, %	Загрузка 5% азотной кислоты, л	Концентрация, мас%	Температура, °С	Время, мин
1	100	20	7	5	180	60
2	100	20	8	5	200	60
3	100	50	7	5	180	120
4	100	50	8	5	200	120
5	100	50	6	10	230	120

Таблица 3

Результаты опытной проверки режимов получения различных типов графит-алмазных нанокomпозиций на пилотной установке в качающемся автоклаве 12 л (аналогично опытам, представленным в табл. 2)

Параметр	Шихта	Ожидаемый выход	Графит-алмазная нанокomпозиция 1 опыт № 1	Графит-алмазная нанокomпозиция 2		Графит-алмазная нанокomпозиция 3		Наноалмаз
				опыт № 2	опыт № 3	опыт № 4	опыт № 5	
г/100 г шихты								
Выход	20%	30–50	50					
	20%	30–50		62				
	50%	50–85			66			
	50%	50–85				75		
	50%	85–95					90	
рН гидрозоля	6–7		3.1	3.5	3.3	3.5	3.4	3.5
O <sub>2</sub>	2		5	5.5	5.5	5.6	6	7
COOH	0		3.8	2.9	3.1	2.2	2.4	0.5
Зола	3		1.1	0.95	0.9	0.83	0.8	0.7

ного цвета. Переведенные в состояние гидрозоля, все они образовывали достаточно устойчивые суспензии при концентрации твердой фазы около 0.1–5 мас%.

Метод позволяет получить аналоги наноалмазов того же порядка размерности как в виде гидрозоля, так и виде сухого твердого продукта с близкими и высокими показателями по удельной поверхности (графит-алмазная нанокomпозиция 1 — 290 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, графит-алмазная нанокomпозиция 2 — 320 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, графит-алмазная нанокomпозиция 3 — 380 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) и сходной структурой кислородной оболочки, но по существенно более низкой цене.

### Выводы

В результате проведенных исследований предложен процесс создания нанокomпозиций вида ядро (наноалмаз)–оболочка (графит-графеновая) заданно-

го состава и строения, базирующийся на селективном контролируемом окислении в растворе азотной кислоты при повышенных давлении и температуре графит-графеновых структур, образующихся на поверхности наноалмазов при их детонационном синтезе.

### Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-19112.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. Один из соавторов — А. А. Малыгин является заместителем главного редактора Журнала прикладной химии.

