

Л.А. БУЛАВІН,¹ О.В. ТОМЧУК,^{1, 2, 3} А.В. НАГОРНИЙ,^{1, 2, 3} Д.В. СОЛОВЙОВ^{2, 4, 5}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Просп. Академіка Глушкова, 4, Київ 03680)

² Об'єднаний інститут ядерних досліджень
(Вул. Жоліо-Кюрі, 6, Дубна 141980, Росія)

³ Інститут геохімії навколишнього середовища НАНУ
(Просп. Академіка Палладіна 34а, Київ 03142)

⁴ Інститут проблем безпеки атомних електростанцій НАНУ
(Вул. Лисогірська, 12, Київ 03028)

⁵ Московський фізико-технічний інститут
(Провул. Інститутський, 9, Долгопрудний 141701, Росія)

РЕОРГАНІЗАЦІЯ ФРАКТАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ ПОР У ПОРОШКАХ ДЕТОНАЦІЙНИХ НАНОАЛМАЗІВ ЗА ВИСОКОГО ТИСКУ

УДК 538.97

Алмазні наночастинки мають значні перспективи технологічних застосувань, тому їх виготовлення та подальша деагрегація є актуальною задачею. В даній статті за допомогою малокутового розсіяння нейтронів проаналізовано пористу структуру агрегатів у порошках детонаційних наноалмазів. Вплив високого тиску дозволив розділити внески у малокутове розсіяння від мікро- та нанорозмірних пор. Визначено тип фрактальних кластерів, утворених нанопорами. Підтверджено можливість часткової механічної деагрегації наноалмазних частинок за тиску 1,5 ГПа.

Ключові слова: детонаційні наноалмази, пористість, фрактальні кластери, високий тиск, малокутове розсіяння нейтронів, рентгеноструктурний аналіз.

1. Вступ

На даний час різноманітні вуглецеві наноматеріали знаходять ряд важливих застосувань [1, 2]. Зокрема, наноалмази поєднують унікальні механічні, термодинамічні й оптичні властивості алмазу з особливостями колоїдних розмірів та широкими можливостями хімічної модифікації їх поверхні [3–5]. Тому наноалмази використовуються як важливий елемент передових розробок абразивів, антикорозійного покриття, лубрикантів, електроніки, систем локальної доставки лікарських препаратів і т.д.

Серед методів синтезу особливе місце займає детонаційна методика отримання наноалмазів з ви-

бухових речовин без додаткових джерел вуглецю [3, 6]. У такий спосіб можна виготовляти промислові обсяги матеріалу. Проте, отримані таким чином порошки характеризуються багаторівневою агрегацією, що реалізується в тому числі через ковалентні зв'язки. Ядром агрегації на субмікронному масштабі є так звані *агломерати*, що містять наноалмазні частинки, спечені поміж собою через неалмазні компоненти, в основному аморфний вуглець і інші вуглецевмісні хімічні групи, що є побічними продуктами вибуху [7]. Відомо декілька методів деагрегації, заснованих на диспергуванні в полярні рідини [3, 8]. Проте й надалі триває робота з дослідження порошоків детонаційних наноалмазів з метою оптимізації існуючих методів та розробки нових підходів до отримання неагрегованих алмазних наночастинок для практичного застосування.

© Л.А. БУЛАВІН, О.В. ТОМЧУК, А.В. НАГОРНИЙ,
Д.В. СОЛОВЙОВ, 2021

ISSN 0372-400X. *Укр. фіз. журн.* 2021. Т. 66, № 7

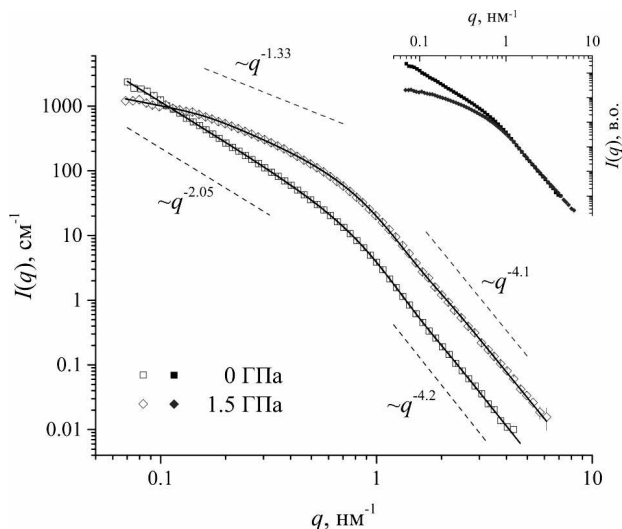


Рис. 1. Експериментальні криві малокутового розсіяння нейтронів (точки) для порошку детонаційного наноалмазу до (0 ГПа) та після (1,5 ГПа) прикладення тиску, апроксимовані за допомогою форм-фактора (1) (суцільні лінії). Штриховими лініями показані ділянки степеневого закону розсіяння. На вкладці наведені дані, нормовані за великих q

У даному дослідженні було проаналізовано пористу структуру в порошках наноалмазів детонаційного синтезу шляхом вивчення впливу високого тиску на реорганізацію пор. Такий підхід дозволяє розділити мікро- та нанорозмірні аспекти будови. Малокутове розсіяння нейтронів як неінвазивний метод з високою проникаючою здатністю [6, 9, 10] дозволило прослідкувати зміни в агломераційно-пористій структурі. До опису нанопор в аглютинатах була застосована фрактальна концепція [11, 12], що дозволило отримати нову унікальну інформацію про досліджувану систему в межах 1–100 нм.

2. Матеріали та методи

Досліджувався комерційний порошок детонаційних наноалмазів марки DND-STP (СКТБ «Технолог», С.-Петербург, РФ). Максимальна кількість негорючих залишків становить <1,2%. Прикладення тиску 1,5 ГПа тривало протягом 1 хв. (гідрравлічний прес GHP-10, GIGANT, Ченду, Китай). В результаті пресований зразок набув вигляду циліндра 8 мм у діаметрі та висотою 1,5 мм.

Експерименти з малокутового розсіяння нейтронів проводилися за кімнатної температури на ча-

сопротитному дифрактометрі ЮМО, що розташований на 4-му каналі імпульсного джерела нейтронів ІБР-2 (Дубна, РФ) [13]. Диференційний переріз розсіяння теплових нейтронів одиниці об'єму зразка, $I(q)$, ізотропний за радіальним кутом в площині детектора, реєструвався за допомогою двох 8-кільцевих детекторів, розташованих на відстані 4,5 та 13 м від зразка. Було виконано поправки на наявність фону від швидких нейтронів, який вимірювався окремо. Калібрування $I(q)$ в абсолютних одиницях, см^{-1} , було проведено за допомогою ванадієвого стандарту. При цьому модуль переданого хвильового вектора, $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$, обчислювався за кутом розсіяння, θ , та за довжиною хвилі де Бройля нейтронів, λ . Непресований порошок вимірювався в плоскій кварцовій кюветі Hellma з довжиною оптичного шляху 1 мм, а пресований зразок встановлювався перпендикулярно до пучка нейтронів.

Вимірювання рентгенівської дифракції на наноалмазному порошку проводилося на дифрактометрі EMPYREAN (Malvern PANalytical, Малверн, Велика Британія) з застосуванням випромінювання $\text{Cu-K}\alpha$ (0,154 нм). Розмір кристалітів визначався за допомогою формули Шеррера по лінії (111) при $k = 0,9$ [14].

3. Результати

На експериментальних кривих малокутового розсіяння нейтронів, наведених на рис. 1, спостерігається дворівнева структурна організація. Обидва рівні описуються степеневими законами розсіяння, тому їх можна з легкістю прослідкувати у вигляді лінійних залежностей в подвійному логарифмічному масштабі. Показники степеневого спадання обох рівнів зазнають змін за впливу статичного тиску, проте більш суттєво на такий вплив реагує саме розсіяння при малих q . Абсолютне значення показника степені при $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ перевищує 4. Це свідчить про те, що розсіювачі мають не гладку, а дифузну поверхню [15]. Попередні дослідження вказують, що це радше нанорозмірні пори в щільній структурі алмазних аглютинатів, аніж власне наноалмазні частинки [9, 10]. В той самий час за $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ показники менші від 3, що свідчить про масову фрактальну організацію кластерів, у які зібрані розсіювачі. Такий тип розсіяння може бути описаний за допомогою форм-фактора універсального експоненційно-степеневого розсіяння

Бікожа [16–18]:

$$I(q) = G_1 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g1}^2}{3}\right) + B_1 q_1^{-P_1} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g2}^2}{3}\right) + G_2 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g2}^2}{3}\right) + B_2 q_2^{-P_2}, \quad (1)$$

де R_{g1} та R_{g2} – радіуси інерції кластерів та складових частинок; P_1 та P_2 – показники степеневого спадання; G і B – параметри, що пропорційні нейтронному контрасту та концентрації; $q_{1,2} = q(\text{erf}(qR_{g1,2}/\sqrt{6}))^{-3}$; $\text{erf}(x)$ – функція похибок. Для рівня масових фракталів P_1 збігається з фрактальною розмірністю, D . Для рівня поверхні пор $P_2 = 4 + 2\beta$, де β – параметр дифузності, який описує певну степеневу модуляцію густини довжини розсіювання на межі поділу наноалмаз–пора [15]. Для гладкої поверхні він дорівнює нулю.

Бачимо, що на кривій розсіювання непресованого порошку детонаційних наноалмазів при конфігурації обладнання, що була використана, не відображається характерний розмір кластерів. Плато, яке характерне для режиму Гінье, не спостерігається, а степеневий закон розсіювання виконується впритул до q_{\min} ($\approx 0,07 \text{ nm}^{-1}$). В такому випадку при апроксимації експериментальних даних перший доданок рівняння (1) варто опустити, а $q_1 \rightarrow q$. Тоді можливо отримати лише мінімальну оцінку розміру у вигляді $R_{g1} \geq \pi/q_{\min}$.

Зміни з тиском найбільш інформативних структурних параметрів наведені в таблиці. Виражений ефект спостерігається для фрактальної розмірності кластерів, D , що падає при прикладенні тиску з 2 до 1,3. Структурний рівень нанопор демонструє значно менший відгук у вигляді зменшення радіуса інерції та параметра дифузності, $\beta = (P_2 - 4)/2$.

Низькі значення β вказують на присутність неалмазної компоненти на поверхні частинок детонаційних наноалмазів, що асоціюють з графеновими станами [19]. Це підтверджується даними рентгенівської дифракції (рис. 2), що детектує область кристалічного розсіювання (об’єм когерентності) меншого розміру, ніж спостерігається в малокутовому розсіянні нейтронів на суспензіях деагрегованих наноалмазних частинок [18, 19].

4. Обговорення

Спочатку розглянемо малокутове розсіювання при великих q , яке відбувається на поверхні нано-

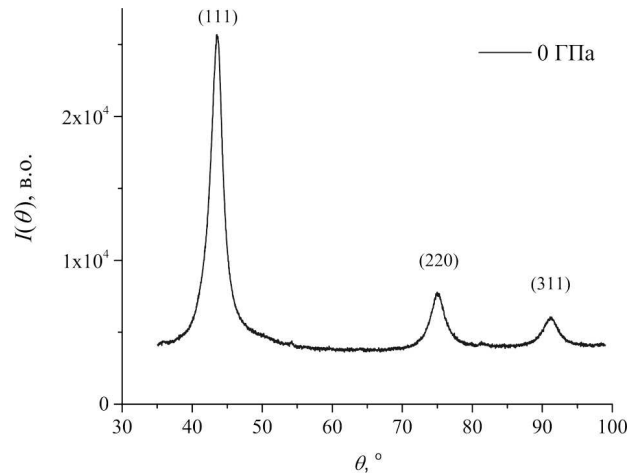


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма порошку детонаційного наноалмазу із зазначенням відповідних індексів Міллера. Розмір кристалітів становив 2,7 нм

розмірних пор. Вигляд кривої слабо змінюється з прикладенням високого тиску. На вкладці до рис. 1 приведені дані, які підтверджують близькість структурних характеристик інтерфейсу алмаз–пора для різних тисків. Тому відмінність між спектрами пресованого та непресованого порошку на рівні $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ визначається лише контрастним фактором, який в свою чергу залежить від мікропористості. Звісно, розмір мікропор знаходиться поза межею роздільної здатності методу малокутового розсіювання нейтронів, проте співвідношення об’ємних часток цих пор та аглютинатів, відповідно, впливає на сигнал розсіювання як сталий множник. Таким чином, пропорційний ріст хвоста кривої розсіювання пов’язаний саме зі звичайним ефектом пресування. При цьому параметр B_2 зростає у 6 разів, що вказує на відповідний ріст об’ємної частки аглютинатів. Тобто кількість і розмір мікророзмірних пор падають, середня густина системи зростає.

Проте зауважимо, що якби справа була лише в цьому ефекті, то на рівні 1–100 нм, до якого чу-

Структурні параметри порошків детонаційних наноалмазів за даними малокутового розсіювання нейтронів

p , ГПа	R_{g1} , нм	R_{g2} , нм	D	β	$B_1(R_{g1})^D/G_1$
0	≥ 45	2,40	2,047	0,095	–
1,5	25,9	2,19	1,326	0,05	2,29

тливим саме малокутове розсіяння, не відбувалося б ніяких змін. Стала внутрішня будова аглютинатів відображалася б лише у пропорційному зростанні кривої розсіяння у всьому діапазоні векторів розсіяння. Та все ж експеримент свідчить про зворотне для $q < 1 \text{ nm}^{-1}$. Зменшення фрактальної розмірності вказує на рекомбінацію пор [9]. Розгалужена пориста структура всередині аглютинатів у вигляді фрактальних кластерів стає менш розгалуженою. Вкупі зі зменшенням параметра дифузності β це вказує на те, що тиск порядку 1 ГПа призводить не лише до більш компактного пакування агрегатів на мікронній шкалі, а до суттєвих змін у внутрішній структурі наноалмазних аглютинатів. Окрім схлопування нанорозмірних пор важливою тенденцією є згладжування поверхні поділу, що досягається усуненням аморфного sp^3 -вуглецю, який завжди присутній у системах детонаційного генезису. Тим не менш навіть за 1,5 ГПа не досягається гладка міжфазна межа, що відповідає $\beta = 0$ ($P_2 = 4$, закон Порода). Тобто значення в околі $\beta = 0,05$ є фундаментальною характеристикою частинок детонаційних наноалмазів, що пов'язана з sp^2 -станами вуглецю на поверхні наночастинок, які не можуть бути усунені механічною обробкою [15, 17, 19]. Зменшення характерного розміру нанопор, R_{g2} , також свідчить про реорганізацію під тиском.

Важливою особливістю проведеного експерименту в порівнянні з попереднім дослідженням є те, що завдяки розширенню досліджуваного q -діапазону вдалося задетектувати розмір аглютинатів у пресованому порошку. Оскільки він менший, аніж оцінка розміру в непресованому зразку, це також є вказівкою на їх часткове руйнування вже при досягненні тиску 1,5 ГПа.

Єдиний параметр фрактальної розмірності не здатен у повній мірі описати всі особливості структурної організації фрактального кластера. Зокрема радіуси інерції кластерів і їх структурних одиниць, R_{g1} та R_{g2} , відповідно, задають інтервал розмірів, де проявляються фрактальні властивості у вигляді ступеневої поведінки автокореляційної функції густини. Так, R_{g1} пов'язаний з кореляційною довжиною, ξ , яка входить як параметр до функції обриву фрактальних кореляцій, $f(r, \xi)$. Дана залежність впливає на низку макроскопічних фізичних властивостей систем з фрактальними кластерами. Кожна функція обриву відпо-

відає певним фізико-хімічним умовам синтезу природних фракталів [20]. Це дозволяє проводити детальну класифікацію. Малокутове розсіяння нейтронів чи рентгенівського випромінювання дозволяє визначення типу $f(r, \xi)$ за комбінованим безрозмірним параметром $B_1(R_{g1})^D/G_1$ [20–23]. Згідно з літературними даними отриманий для наноалмазів параметр відповідає моделі експоненційного затухання першого порядку автокореляційної функції густини [24]. Її Фур'є-перетворення є фрактальною функцією розсіяння, що описується параметром:

$$\frac{B_1(R_{g1})^D}{G_1} = \frac{\sin(D-1)\pi/2}{D-1} \left(\frac{D(D+1)}{2} \right)^{D/2}. \quad (2)$$

Рівняння (2) при $D = 1,326$ дає теоретичне значення 2,01, близьке до отриманого експериментально (див. таблицю). В даному випадку кореляційна довжина визначається як:

$$\xi = R_{g1} \left(\frac{2}{D(D+1)} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

і становить 20,83 нм.

5. Висновки

В даному дослідженні проаналізовано структурну організацію субмікронних агрегатів детонаційних наноалмазів – аглютинатів. Показано, що прикладення високого тиску по-різному впливає на мікро- і нанопористість. В той час як великі пори поміж аглютинатів практично зникають, що характерно для пресування, розгалужена система нанорозмірних пор у них проявляє фрактальні властивості. Комплексний розгляд ефекту тиску на фрактальну розмірність, дифузність інтерфейсу алмаз–пора, а також розмір пор і аглютинатів, вказує на рух кристалітів один відносно одного та часткове руйнування аглютинатів. Фрактальні кластери, що спостерігались в роботі відносяться до типу фракталів з функцією обриву фрактальних кореляцій у вигляді експоненти першого порядку.

Дослідження впливу тиску на наноструктуру порошоків ультрадисперсного алмазу детонаційного синтезу надає важливу інформацію в рамках роботи по розробці протоколів деагрегації та отримання окремих нанокристалітів алмазу.

Ця робота була підтримана Міністерством освіти і науки України через проект № 20БФ051-01 Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

- O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, D.W. Brenner. Carbon nanostructures. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **27**, 227 (2002).
- O.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, A.T. Dideikin *et al.* Revealing the structure of composite nanodiamond–graphene oxide aqueous dispersions by small-angle scattering. *Diamond Relat. Mater.* **103**, 107670 (2020).
- E. Osawa. Monodisperse single nanodiamond particulates. *Pure Appl. Chem.* **80**, 1365 (2008).
- V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho *et al.* The properties and applications of nanodiamonds. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 11 (2012).
- O. Tomchuk, V. Ryukhtin, O. Ivankov *et al.* SANS analysis of aqueous dispersions of Eu- and Gd-grafted nanodiamond particles. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostr.* **28**, 272 (2020).
- O.V. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov *et al.* Small-angle scattering in structural research of nanodiamond dispersions. In: *Modern Problems of the Physics of Liquid Systems. Selected Reviews from the 8th International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”, Kyiv, Ukraine, May 18–22, 2018.* Edited by L.A. Bulavin, L. Xu (Springer, 2019), p. 201.
- A. Kruger, F. Kataoka, M. Ozawa *et al.* Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration. *Carbon* **43**, 1722 (2005).
- A.T. Dideikin, A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova *et al.* Rehybridization of carbon on facets of detonation diamond nanocrystals and forming hydrosols of individual particles. *Carbon* **122**, 737 (2017).
- M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, L. Rosta. Pressure induced changes in fractal structure of detonation nanodiamond powder by small-angle neutron scattering. *Diamond Relat. Mater.* **16**, 2050 (2007).
- O.A. Kyzyma, A.V. Tomchuk, M.V. Avdeev *et al.* Structural researches of carbonic fluid nanosystems. *Ukr. J. Phys.* **60**, 835 (2015).
- B.B. Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, 1982).
- O.V. Tomchuk. The concept of fractals in the structural analysis of nanosystems: A retrospective look and prospects. *Ukr. J. Phys.* **65**, 703 (2020).
- A.I. Kuklin, A.V. Rogachev, D.V. Soloviov *et al.* Neutronographic investigations of supramolecular structures on upgraded small-angle spectrometer YuMO. *J. Phys.: Conf. Ser.* **848**, 012010 (2017).
- P. Scardi, M. Leoni. Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems. *Acta Crystallogr. A* **57**, 604 (2001).
- O.V. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov *et al.* Small-angle scattering from polydisperse particles with a diffusive surface. *J. Appl. Cryst.* **47**, 642 (2014).
- G. Beaucage. Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering. *J. Appl. Cryst.* **28**, 717 (1995).
- M.V. Avdeev, N.N. Rozhkova, V.L. Aksenov *et al.* Aggregate structure in concentrated liquid dispersions of ultrananocrystalline diamond by small-angle neutron scattering. *J. Phys. Chem. C* **113**, 9473 (2009).
- O.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, A.E. Aleksenskii *et al.* Sol-gel transition in nanodiamond aqueous dispersions by small-angle scattering. *J. Phys. Chem. C* **123**, 18028 (2019).
- M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, O.V. Tomchuk *et al.* The spatial diamond–graphite transition in detonation nanodiamond as revealed by small-angle neutron scattering. *J. Phys.: Cond. Matt.* **25**, 445001 (2013).
- C.M. Sorensen. Light scattering by fractal aggregates: A review. *Aerosol Sci. Technol.* **35**, 648 (2001).
- O.V. Tomchuk. Some aspects of small-angle scattering by fractal chains. *AIP Conf. Proc.* **2163**, 020006 (2019).
- O.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin. About the size cut-off effect on small-angle scattering by stochastic mass fractals. *J. Surf. Invest.* **14**, S231 (2020).
- O.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov *et al.* Temperature-dependent fractal structure of particle clusters in aqueous ferrofluids by small-angle scattering. *Colloids Surf. A* **613**, 126090 (2021).
- T. Freltoft, J.K. Kjems, S.K. Sinha. Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering. *Phys. Rev. B* **33**, 269 (1986).

Одержано 21.12.20

L.A. Bulavin, O.V. Tomchuk,
A.V. Nagorny, D.V. Soloviov

HIGH-PRESSURE REORGANIZATION OF THE FRACTAL PORE STRUCTURE IN DETONATION NANODIAMOND POWDERS

Diamond nanoparticles have significant prospects for technological applications, so their manufacture and subsequent disaggregation are a challenging task. In this paper, the porous structure of aggregates in detonation nanodiamond powders has been analyzed using small-angle neutron scattering. The influence of high pressure allowed the contributions to the small-angle scattering from micro- and nano-sized pores to be separated. The type of fractal clusters formed by nanopores was determined. The possibility of a partial mechanical disaggregation of nanodiamond particles at a pressure of 1.5 GPa is confirmed.

Keywords: detonation nanodiamonds, porosity, fractal clusters, high pressure, small-angle neutron scattering, X-ray diffraction analysis.