

2. Dolmatov V. Yu., Vehanen A., Myllymäki V. The Influence of Aqueous Armor Composition for TNT–RDX Explosive Charge on the Yield and Quality of Detonation Nanodiamond and Diamond-Containing Soot in Detonation Synthesis // J. Superhard Mater. – 2017. – 39. – N 2. – P. 143–146.
3. Патент № 2109683 Россия, МКИ C01B 31/06. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В. Ю. Долматов, В. Г. Суцев, В. А. Марчукови др. – Оpubл. 27.04.98, Бюл. № 12.

Поступила 27.06.17

УДК 661. 66: 620. 5

А. П. Возняковский, д-р хим. наук¹, **А. А. Возняковский**, асп.²,
И. В. Шугалей, д-р хим. наук³

¹ФГУП «НИИ синтетического каучука им. С. В. Лебедева», г. Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

³Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (Технический университет), Россия

ДОСТУПНЫЙ СИНТЕЗ ГРАФЕНА, КАК ПЕРВЫЙ ШАГ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Решена ключевая проблема синтеза графена в количестве, необходимом для реальной практики получения композитов металл–графен. Разработан синтез 2D углеродных структур (СВС–графен) карбонизацией природных биополимеров в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. С использованием данных рамановской спектроскопии, рентгенографии, электронной микроскопии, дополненных данными гелиевой пикнометрии и тепловой десорбции азота доказано соответствие структуры полученного материала структуре многослойного графена.

Ключевые слова: графен, синтез графена, металлокомпозиты.

Глобальной тенденцией современного материаловедения является снижение массы изделий. Особую актуальность эти разработки приобретают в авиационно-космической промышленности и автомобилестроении, интенсивно использующих в качестве конструкционных материалов металлы и их сплавы. Основным ресурс снижения массы металлических конструкционных изделий – повышение их прочности. Так, для усиления металлов или их сплавов традиционно используют неорганические модифицирующие добавки, такие как SiC, C, Al₂O₃, SiO₂, B, BN, B₄C, AlN, что по сути означает переход к металлическим композиционным материалам (МКМ) [1]. Трендом последних десятилетий является использование в качестве усиливающих модифицирующих добавок матрицы металла аллотропных форм наноуглерода различной степени организации: углеродных нанотрубок (1D) [2], фуллеренов (0D) [3], графенов (2D) [4]. Как показала практика создания МКМ, 2D углеродные структуры имеют существенное преимущество при использовании в качестве усиливающих агентов. Благодаря уникальным механическим свойствам, таким как высокий модуль Юнга (1 ТПа), предел прочности (130 ГПа), высокая степень деформируемости (более 20%) [1, 2], и высокой удельной площади поверхности графен перспективен для использования в качестве армирующего элемента в различных металлокомпозитных

материалах по сравнению с 0D и 1D углеродными структурами [5]. Несмотря на то что первая работа по получению графеновых 2D структур опубликована еще в 1958 г. [6], т. е. задолго до открытия других аллотропных форм нанокристаллического углерода, до 2004 г. графен не привлекал какого-либо значительного внимания исследователей. И только отмеченная Нобелевской премией пионерская работа Гейма и Новоселова по получению графена механической эксфолиацией графита дала старт многочисленным исследованиям, посвященных как разработке новых методик синтеза, так и поиску областей применения графена. В частности, появляется все больше работ, посвященных металлокомпозитам. Так, было отмечено, что композиты системы «металл–графен» имеют высокую прочность и твердость. В частности, у алюминиевых композитов с графеновым наполнением в количестве 0,3% масс. по углеродному компоненту предел прочности повысился на 69% [7].

К настоящему времени методика механического расщепления графита значительно улучшена [8]. Для получения графена используются методики жидкостной эксфолиации [9], ионной интеркаляции и эксфолиации [10], химического осаждения из газовой фазы (CVD) [11], водно-химический синтез [12], позволяющие получать достаточное количество графена для межлабораторных исследований. Однако производительность этих методик явно недостаточна для обеспечения потребностей реального материаловедения. При этом ресурс методик, основанных на эксфолиации графита, по повышению производительности в настоящее время практически исчерпан.

Цель настоящей работы – разработать методику получения 2D углеродных структур на принципах, основанных на последовательных процессах деструкция – самоорганизация.

Примером такого процесса является детонационный синтез, используемый для получения 3D углеродных структур – детонационных наноалмазов [13]. В детонационном синтезе из смеси двух циклических структур – тринитротолуола и циклотриметилентринитрамина – формируются продукты взрывного разложения, которые вследствие дальнейших процессов самоорганизации формируют, в частности, 3D углеродные структуры – детонационные наноалмазы.

Экспериментальная часть

Выбор исходного материала для синтеза. При выборе исходного органического вещества в качестве базы синтеза 2D углеродных структур исходили из того, что эти структуры являются полимерами шестиатомных углеродных циклов – гексагонов. Таким образом, естественными кандидатами для выбора в качестве исходного вещества являются полисахариды и, в частности, крахмал.

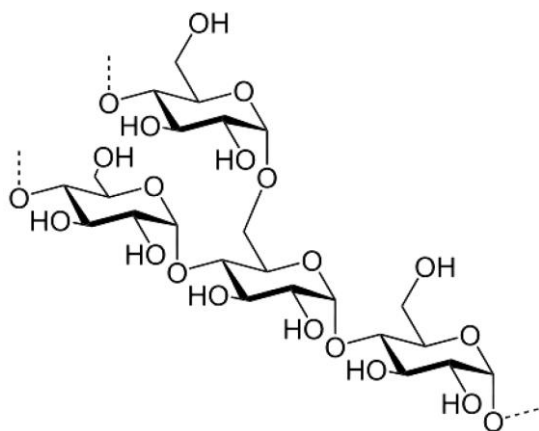


Рис. 1. Структура крахмала

Крахмал – разветвленный растительный высокомолекулярный полисахарид амилозы и амилопектина [14]. Структура крахмала представлена на рис. 1. Мономерным звеном крахмала является шестиатомный сахар (гексоза) – глюкоза. В настоящее время карбонизацию крахмала широко используют для получения пористых углеродных сорбентов [15]. Пористый углеродный материал (ПУМ) представляет собой

турбостатную конструкцию, в которой в отличие от графита чередуются упорядоченные и неупорядоченные области из углеродных колец-гексагонов. Можно предположить, что карбонизация крахмала при температуре, значительно превышающей традиционно используемую температуру пиролиза ($\approx 800\text{ C}^0$), и значительно более высокие скорости

карбонизации позволит избежать турбостатной организации гексагонов, т. е. получить 2D графеновые структуры.

Методика эксперимента. В настоящей работе использовали методику самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [16].

Под термином «самораспространяющийся высокотемпературный синтез» (СВС, *Self-propagating high temperature synthesis – SHS*) понимают процесс перемещения фронта сильной экзотермической реакции по смеси реагентов (окислителя и восстановителя), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от одного слоя к другому путем теплопередачи. Преимущество СВС-процессов по сравнению с процессами пиролиза и гидротермальной карбонизации состоит в простоте аппаратного оформления метода, высокой скорости синтеза, возможности его проведения в любой атмосфере или вакууме без постоянного подвода энергии внешними источниками питания, отсутствии принципиальных ограничений на масштабирование до промышленных объемов [17, 18].

Карбонизация

Материалы. В качестве исходного сырья использовали технический крахмал марки «Perfectamy1» фирмы «AVEBE»; химически чистый нитрат аммония (NH_4NO_3) производства «ООО ТК-Топаз» (Москва).

Установка. Схема установки для карбонизации по механизму СВС показана на рис. 2. Реактор условно разделен на две зоны: реакции 2, и расширения газов 3. В зоне 3 скорость

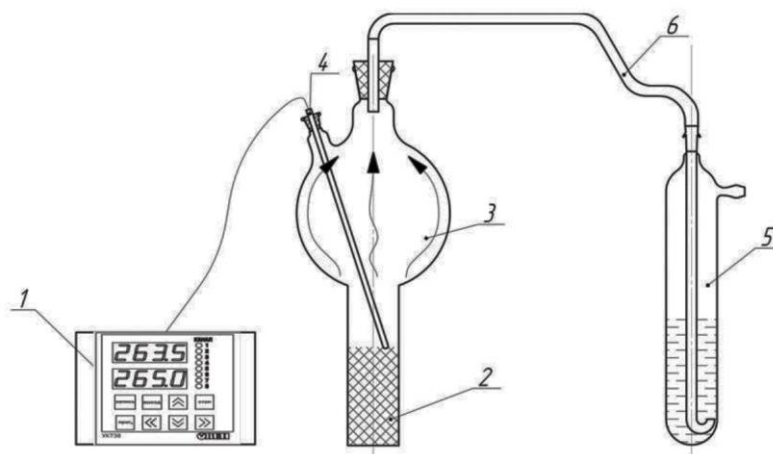


Рис. 2. Схема установки карбонизации

выделяющихся при реакции газообразных продуктов реакции резко снижается, что предотвращает вынос синтезируемых частиц газовым потоком. Реактор соединен с ловушкой 5 фторопластовой трубкой 6. Температура начала реакции фиксируется по показаниям термометра 4 прибором 1.

Условия синтеза.

Порошки крахмала и окислителя, взятые в массовом соотношении 1:1, механически

перемешивали. Далее подготовленную смесь порошков диспергировали в шаровой мельнице до получения однородной смеси. Полученную смесь загружали в стеклянный реактор, объем которого продували током сухого аргона в течение 5 мин. Для инициации процесса СВС нижнюю часть стакана опускали в емкость со сплавом Вуда, предварительно нагретого до 200 °С. О старте / окончании реакции судили по началу / окончанию интенсивного газовыделения в ловушке 5.

Экспериментальная температура начала реакции соответствовала $T_s = 205\text{--}210$ °С; окончания – $T_f = 300\text{--}350$ °С. Следует отметить, что для порошков характерен относительно невысокий верхний температурный предел СВС-процесса [19], что позволило отказаться от применения кварцевой посуды и изготовить реактор из обычного стекла «пирекс».

Методы исследования

Рамановская спектроскопия. Использовали спектрометр InVia (Renishaw, GrBr) (длина волны лазера – 532 нм)

Определение удельной поверхности и распределение пор по размерам порошка карбонизированного SC. Использовали анализатор ASAP 2020 (Micromeritics, США). Адсорбтив – азот. Температура измерений – 77 К.

Определение истинной плотности образца SC. Истинную плотность частиц порошка SC определяли методом гелиевой пикнометрии (прибор Ultrarucnometer 1000 фирмы «Quantachrome instruments», USA).

Метод электронной микроскопии. Электронные микрофотографии порошков получены с помощью растрового электронного микроскопа Supra55VP («Carl Zeiss», Zeiss AG).

Метод рентгеновской дифрактометрии. Съемку проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 в диапазоне углов 2θ (10–100) °, с шагом 0.02 ° и экспозицией в точке 1 с.

Результаты исследования и их обсуждение

Полученный продукт – карбонизированный лигнин (SC) – представлял собой порошок черного цвета. Выход конечного продукта составлял около 40%.

Электронная микроскопия. Электронные микрофотографии порошка SC показаны на рис. 3. Как следует из данных рис. 3, частицы SC представляют собой объемно-плоскостные – «чешуйчатые» – частицы.

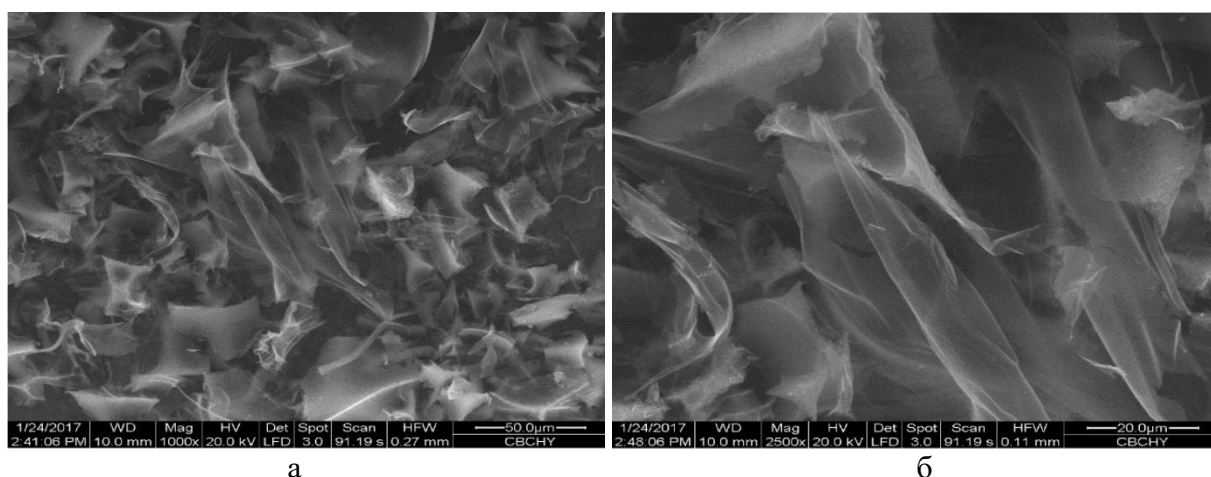


Рис. 3. Фотографии СВС графена в микрофотографии порошка SC: а – $Mag = 1000\times$; б – $Mag=2500\times$;

Следует отметить, что при использовании пирогенных методов карбонизации формируются порошки сферических частиц [20]. В частности, частицы сферической формы были получены и при карбонизации крахмала гидротермальной карбонизацией [21]. С другой стороны, частицы со сходными с частицами SC геометрическими параметрами характерны для частиц 2D графеновых структур [22].

Рентгеноструктурный анализ. Для уточнения природы полученных частиц использовали метод рентгеновской дифрактометрии (рис. 4). Как следует из данных рис. 4, структура частиц SC рентгеноаморфна и, следовательно, при карбонизации графитовые структуры не формируются.

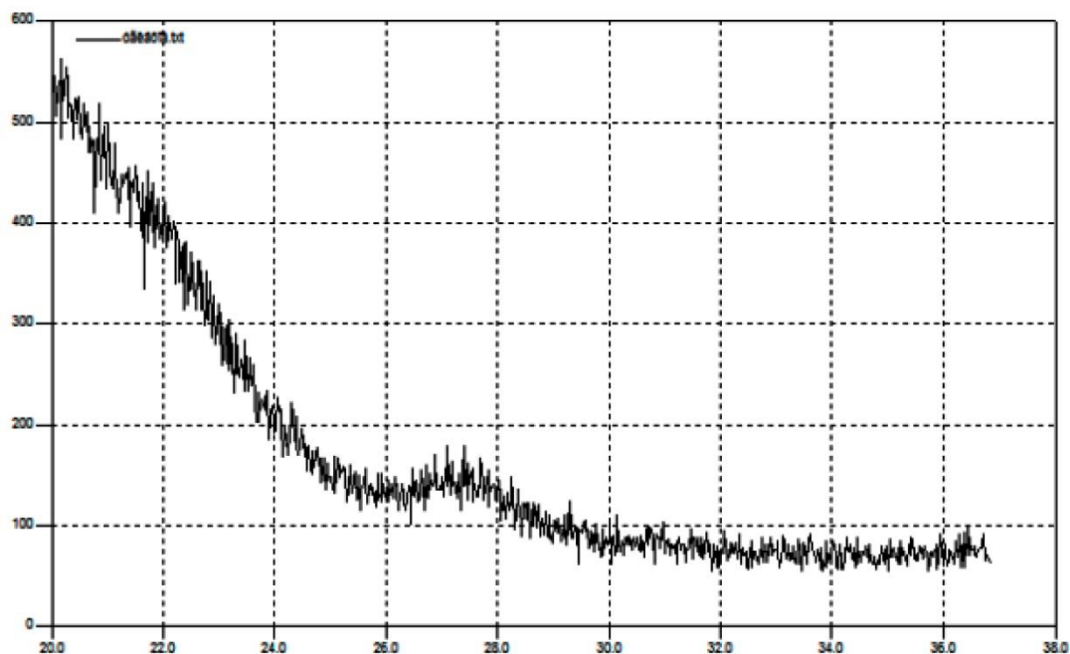


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма порошка SC

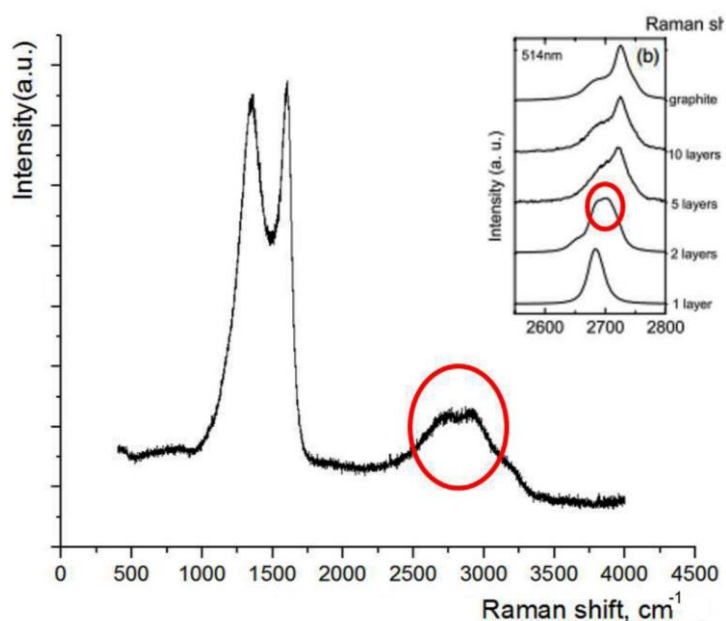


Рис. 5. Рамановский спектр порошка карбонизированного крахмала

Рамановская спектроскопия. Считается, что наиболее достоверную информацию о структуре углеродных структур можно получить по данным Рамановской спектроскопии [23]. Данные Рамановской спектроскопии, полученные для SC, показаны на рис. 5.

Общий вид кривой как по виду, так и максимумам пиков, соответствующим полосам (*G* пик – 1500–1630 cm^{-1} ; *D* пик – 1355 cm^{-1}), отвечает 2D-графеновым структурам.

Косвенные выводы о количестве графеновых слоев в полученных порошках SC можно сделать из сопоставления вида так называемой 2D (2700 cm^{-1}) полосы с литературными данными (показаны

на врезке рис. 5). Сопоставив эти данные, пришли к выводу, что в экспериментах среднее количество графеновых слоев порошка SC составляет два–три.

Таким образом, по совокупности полученных данных с использованием взаимодополняющих методов с большой степенью вероятности можно предположить, что при СВС-карбонизации крахмала формируются агрегаты, образованные 2D графеновыми структурами. В пользу этого вывода свидетельствует также определенная удельная поверхность частиц порошка SC ($S = 670 \text{ м}^2/\text{г}$) и его плотность ($\rho = 1,910 \text{ г}/\text{см}^3$), хорошо совпадающие с литературными данными для графена [24].

Формулировка модели

Механизм карбонизации. В общем случае процесс СВС представляет собой проходящую в специфических условиях цепную окислительно-восстановительную реакцию. По классификации процесса СВС используемый вариант относится к системам «твердое тело – газ», где восстановителем служит полисахарид (крахмал), а окислителем – газообразные продукты термодеструкции нитрата аммония.

В целях правильной и однозначной характеристики получаемого продукта необходимо уточнить некоторые понятия. Так, под графеном следует понимать слой углерода толщиной в один атом, состоящий из конденсированных шестичленных колец. Атомы углерода в графене соединены sp^2 -связями в гексагональную двухмерную (2D) решетку. С позиций химии однослойный графен – это отдельная молекула полимерного углерода. Соответственно, как и любая макромолекула, графен обладает уникальными параметрами. Однако каждый конечный ансамбль макромолекул, нивелируя свойства отдельной макромолекулы, имеет собственный комплекс свойств, присущих именно этому ансамблю. Это в полной мере относится к агрегатам графена: двух-, трех- и, в общем случае, многослойному графену, включая случайный набор возможных агрегатов. Проанализировав литературные источники выявили, что основные результаты по металлокомпозитам получены при использовании не графена, а его агрегатов. Таким образом, задача состоит не столько в получении в процессе синтеза исключительно графена, а скорее в получении воспроизводимого ансамбля графеновых структур. Эту задачу предлагаемый синтез успешно решает.

Следует подчеркнуть, что разработанный метод получения 2D-графеновых структур принципиально отличается от используемых в настоящее время. В частности, он основан не на эксфолиации готового графена из графитовых структур, а на сложных процессах деструкции/самоорганизации циклических органических веществ. В этой связи целесообразно обозначить получаемые 2D углеродные структуры как СВС-графен.

В рамках настоящей работы не только успешно решен вопрос разработки масштабируемого синтеза графена, но и предложена модель формирования частиц СВС-графена, базирующаяся на изучении структуры частиц технического углерода. Результаты исследований тонкой структуры частиц саж (технического углерода) показали, что эти частицы формируются возникающими в процессе синтеза (и вследствие условий его проведения) турбостатными кластерами графена сферической формы [25]. Формирование в эксперименте частиц «чешучатой» формы, по нашему мнению, связано со специфическим, протекающим с высокой скоростью окислительно-восстановительным механизмом карбонизации полисахаридов в процессе СВС. Можно предположить, что при высокой скорости реакции проведения СВС периферийные атомы углерода графена остаются ненасыщенными. Вследствие этого листы графена не остаются в изолированном состоянии, а олигомеризуются с другими листами графена и/или графеновыми кластерами. Первичные структуры вследствие самоорганизации формируют вторичные агрегаты микронных размеров.

Вирішена ключова проблема синтезу графена в кількості, необхідній для реальної практики отримання композитів метал–графен. Розроблено синтез 2D вуглецевих структур (СВС-графен) карбонізацією природних біополімерів в умовах високотемпературного синтезу. З використанням даних раманівської спектроскопії, рентгенографії, електронної мікроскопії, доповнених даними гелієвої пікнометрії і теплової десорбції азоту доведено відповідність структури отриманого матеріалу структурі багатопарового графена.

Ключові слова; графен, синтез графена, металокомпозити.

FACILE SYNTHESIS OF GRAPHENE, AS THE FIRST STEP TOWARD NEW GENERATION SUPERHARD MATERIALS OBTAINING

The key problem of graphene synthesis in quantities that necessary for the actual practice of metal-graphene composites obtaining has solved. The synthesis of 2D carbon structures (SHS-graphene) by carbonization of natural biopolymers under the conditions of self-propagating high-temperature synthesis is developed. Using the data of Raman spectroscopy, X-ray diffraction, electron microscopy, that was supplemented with helium pycnometry and thermal desorption of nitrogen data, we have proved that the structure of the obtained material was consistent with the structure of multilayer graphene.

Key words: Graphene, graphene synthesis, metal composites

Литература

1. Miracle D.B. Metal matrix composites – From science to technological significance // Compos. Sci. Technol. – 2005. – N 65. – P. 526–2540.
2. Bakshi S. R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review // International Materials Reviews – 2010. – 55. – N 1. – P. 41–64/
3. Robles-Hernandez F. C., Calderon H.A. Nanostructured Metal Composites Reinforced with Fullerenes // Nanocomposite Materials – 2010. – 62. – N 2. – P. 63–68.
4. Ovid'ko I. A. Metal-Graphene Nanocomposites With Enhanced Mechanical Properties: A Review // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2014. – 38. – P. 190–200.
5. New Hybrid Copper Composite Materials Based on Carbon Nanostructures / T. S. Koltsova, L. I. Nasibulina, I. V. Anoshkin et al. // J. Mat Sci and Eng. B. – 2012. – 2. – N 4. – P. 240–246.
6. Hummers W. S.; Offeman R. E. Preparation of Graphitic Oxide. // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – 80. – P. 1339–1339.
7. Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites / Jingyue Wang, Zhiqiang Li, Genlian Fan et al. // Scripta Materialia. – 2012. – 66. – P. 594–597.
8. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov // Science -2004, -V.306, №5696. –P.666–669
9. Scalable Production of Large Quantities of Defect-Free Few-Layer Graphene by Shear Exfoliation in Liquids / K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes et al. // Nat. Mater. – 2014. – 13. –P. 624–630.
10. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts.J. / K. Parvez, Z.-S. Wu, R. Li et al. // Am. Chem. Soc. – 2014. – 136. – N 16. – P. 6083–6091.
11. Roll-to-Roll Production of 30-Inch Graphene Films for Transparent Electrodes. Nat. / S. Bae, H. Kim, Y. Lee et al. //Nanotechnol. – 2010. – 5. – P. 574–578.
12. Choucair M., Thordarson P., Stride J. A. Gram-Scale Production of Graphene Based on Solvothermal Synthesis and Sonication. // Nat. Nanotechnol. – 2009. – 4. – P. 30–33.
13. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 271 с.
14. Starch in food: structure, function and applications /Ed. Ann-Charlotte Eliasson CRC Press. – Cambridge: Woodhead Pub., 2004. – 605 p.
15. Кузнецов Б. Н. Синтез и применение углеродных сорбентов // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 12. – С. 29–34.
16. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. – Черноголовка, 2000. – 239 с.
17. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. – Черноголовка: Изд. ИСМАН, 2000. – 224 с.
18. Мержанов А. Г., Муксян А. С. Твердопламенное горение. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. –336 с.

19. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса, / Ред. Мержанов А. Г. – Черноголовка: Территория, 2003. – 368 с.
20. Masaki Ozawa, Eiji Osawa. Carbon Blacks as the Source Materials for Carbon Nanotechnology // Carbon Nanotechnology / Dai, L. (Ed.), Chapt. 6. – Elsevier: Dordrecht, 2006. – P. 127–151.
21. A novel high surface area spherical carbon from cassava starch / Dingfeng Jin, Xiao Yang, Ming Zhang et al. // Materials Letters. – 2011. – N 119. – P. 262–264.
22. Елецкий, А. В., Искандарова, И. М., Книжник, А. А., Красиков, Д. Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // Успехи физических наук. – 2011. – 181. – № 3. – С. 233–268.
23. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // Nature nanotechnology. – 2013. – 8. – N 4. – P. 235–246.
24. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide / S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner et al. // Carbon. – 2007. – 45. – N7. – P. 1558–1565.
25. Руднев Б. И., Повалихина О. В. Наноструктуры частиц дизельной сажи // Научные труды Дальрыбвтуза. – 2015. – 36. – С. 86–93.

Поступила 26.06.17

УДК 621.891.923

В. Е. Бабич, канд. техн. наук^{1,2}; **А. М. Кузей**, докт. техн. наук¹; **В. Г. Кудрицкий**³

¹Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

²Университет гражданской защиты, г. Минск, Беларусь

³Институт механики металлополимерных систем, г. Гомель, Беларусь

ИЗНОС КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В УСЛОВИЯХ ФРИКЦИОННОГО КОНТАКТА «АЛМАЗОАБРАЗИВНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ – БЕТОН»

Исследованы механизмы износа алмазоабразивного композиционного материала при резании бетона. Показано, что в условиях резания повышается температура (до 1200–1700 К) в зоне фрикционного контакта кристаллов алмаза с бетоном. Это приводит к внедрению продуктов износа в устья микротрещин на поверхности кристалла и образованию нарушенного поверхностного слоя, в котором зарождаются магистральные трещины, разрушающие кристалл. Таким образом, ведущему механизму износа кристаллов алмаза – хрупкому разрушению – сопутствуют механизмы усталостного разрушения и адгезионного изнашивания.

Ключевые слова: *контактное взаимодействие, износ, хрупкое разрушение, адгезионное изнашивание, алмаз, алмазоабразивный композиционный материал, бетон, резание.*

Эксплуатационные характеристики алмазоабразивного инструмента в первом приближении зависят от соотношения скорости износа кристаллов алмаза и матрицы композиционного материала (связки). Преимущественный износ связки приводит к увеличению высоты вершин алмазных кристаллов над связкой, снижению прочности сцепления с связкой и выкрашиванию их из связки [1]. В области близких скоростей износа кристаллов алмаза и связки, когда композиционный материал изнашивается в режиме «самозатачивания», износ кристаллов алмаза определяет эксплуатационные характеристики инструмента. Основными