

Для цитирования:

Душенко Н.В., Воропаев С.А., Пономарева Е.А., Днестровский А.Ю., Шкинев В.М., Аронин А.С., Галимов Э.М. Кавитационный синтез наночастиц углерода гидроударом. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 80–85.

For citation:

Dushenko N.V., Voropaev S.A., Ponomareva E.A., Dnestrovskiy A.Yu., Shkinev V.M., Aronin A.S., Galimov E.M. Cavitational synthesis of carbon nanoforms by water hammer. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 80–85.

УДК 539.893,539.3

**Н.В. Душенко, С.А. Воропаев, Е.А. Пономарева, А.Ю. Днестровский, В.М. Шкинев,
А.С. Аронин, Э.М. Галимов**

Никита Владимирович Душенко (✉), Сергей Александрович Воропаев, Екатерина Алексеевна Пономарева, Алексей Юрьевич Днестровский, Эрик Михайлович Галимов

Лаборатория «Геохимии углерода», Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: dushenko@geokhi.ru (✉), voropaev@geokhi.ru, katerinaii@inbox.ru, dnestrovskiy@geokhi.ru, galimov@geokhi.ru

Валерий Михайлович Шкинев

Лаборатория концентрирования, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: shkinev@geokhi.ru

Александр Семенович Аронин

Лаборатория структурных исследований, Институт физики твердого тела РАН, ул. Академика Осипяна, 2, Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, 142432

E-mail: aronin@issp.ru

КАВИТАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ НАНОФОРМ УГЛЕРОДА ГИДРОУДАРОМ

Рассмотрены особенности формирования композитных углеродных наночастиц при кавитации с гидроударом и проведено сравнение с существующими методами синтеза в нанотехнологиях. С помощью методов электронной дифракции исследована кристаллическая структура различных наночастиц углерода, синтезируемых при гидродинамической кавитации в смеси воды и изопропилового спирта. Выделены такие полиморфы углерода как наноалмаз, нанографит и сложные композитные образования. Проанализированы характеристики кристаллических решеток синтезированных наночастиц углерода и рассмотрены приложения результатов для микроэлектроники.

Ключевые слова: алмаз, графит, гидроудар, кавитация, микроэлектроника

N.V. Dushenko, S.A. Voropaev, E.A. Ponomareva, A.Yu. Dnestrovskiy, V.M. Shkinev, A.S. Aronin, E.M. Galimov

Nikita V. Dushenko (✉), Sergey A. Voropaev, Ekaterina A. Ponomareva, Alexey Yu. Dnestrovskiy, Erik M. Galimov

Laboratory of Geochemistry of Carbon, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Kosygin str., 19, Moscow, 119991, Russia

E-mail: dushenko@geokhi.ru (✉), Voropaev@geokhi.ru, katerinaii@inbox.ru, dnestrovskiy@geokhi.ru, galimov@geokhi.ru

Valery M. Shkinev

Laboratory of Concentration, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Kosygin str., 19, Moscow, 119991, Russia

E-mail: shkinev@geokhi.ru

Alexandr S. Aronin

Laboratory of Structural Researches, Institute of Solid State Physics of RAS, Academician Ossipyan str., 2, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia

E-mail: aronin@issp.ru

CAVITATIONAL SYNTHESIS OF CARBON NANOFORMS BY WATER HAMMER

We consider features of the carbon composite nano-particles formation at cavitation by means of the hydro impact. The comparison of given method with existing methods of synthesis in nanotechnology was carried out. The crystal structure of the various carbon nanofoms synthesized by hydrodynamic cavitation in a mixture of water and isopropyl alcohol was investigated using the methods of electron diffraction. Such polymorphs of carbon as the nano-diamond, nanographite and composites were revealed. The lattices characteristics of the synthesized carbon nano forms were analyzed. Applications of results for microelectronics were considered.

Key words: diamond, graphite, hydro impact, cavitation, microelectronics

ВВЕДЕНИЕ

Наногетероструктуры, состоящие из чередующихся слоев диэлектрика и (полу)проводника нанометровой толщины становятся в настоящее время перспективными объектами научных исследований благодаря их уникальным оптическим, магнитным и электрическим свойствам [1]. Интерес вызывает, в первую очередь, гигантский магниторезистивный эффект (ГМРЭ). Физическая природа этого эффекта в проводящих слоистых наноструктурах обусловлена сильным различием вероятности рассеяния электронов проводимости с разным направлением спина относительно вектора намагниченности магнитных слоев. Такого типа наногетероструктуры являются уникальным материалом для изучения возможности управления характеристиками обменного взаимодействия и определения вклада спина электронов в транс-

портные свойства.

Среди экспериментальных методов, используемых при создании мультислойных наноструктур, весьма эффективными оказались методы молекулярно-лучевой эпитаксии и химического осаждения из газовой фазы (CVD). Они позволяют, например, относительно просто создавать атомарные слои различного состава фиксированной толщины, изменяя условия осаждения на подложке [2]. Вместе с тем, данные методы требуют сверхвысокого вакуума, точного контроля характеристик рабочей среды и формируют в основном тонкие пленки, что резко ограничивает области их применения. В связи с этим, в последнее время нанотехнологи активно разрабатывают альтернативные методы синтеза наногетероструктур, позволяющие получать гранулированные порошки и другие (непленочные) формы.

Для синтеза нанокристаллов и нанострук-

тур кремния, углерода и их перспективных соединений разработаны различные методы, включая детонационный и высокотемпературный синтез, золь-гель метод и другие. Получаемые образцы, как правило, представляют собой твердую пористую массу черного цвета, требующую трудоемкой и энергозатратной обработки травления и отжига [3]. Представляет большой интерес использовать наноалмазы (НА) в качестве прекурсора для синтеза гетероструктур. Это позволило бы сформировать атомарные слои графита совместно с алмазными и эффективно провести их легирование для получения необходимых структур p-n переходов в управляющих элементах микроэлектроники. К сожалению, широко распространенные на рынке промышленные детонационные наноалмазы (ДНА) [4] в силу характерных особенностей взрывного синтеза обладают рядом существенных недостатков: большое количество примесей азота и железа (доходящие до 5 масс. %), дефекты кристаллической структуры и др. В настоящей работе мы рассмотрим возможности их замены на технологически более удобный материал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одним из альтернативных методов синтеза наночастиц является развиваемый в ГЕОХИ РАН подход с использованием гидродинамической кавитации в углеводородных жидкостях. Физико-химические процессы, происходящие в кавитационном пузырьке на последней стадии его сжатия, весьма схожи с процессами, происходящими во взрывной камере. Достижимые при этом давление и температура обеспечивают термодинамическую стабильность и синтез наноалмаза из возникающей газообразной смеси кластеров углерода и водорода,

что подтверждено пионерскими работами акад. Э.М. Галимова [5]. Контролируемое добавление бор/фосфорсодержащих газов или жидкостей, изменение условий сжатия кавитационных пузырьков позволили бы управлять процессом синтеза легированных нано гетероструктур углерода.

Данная работа выполнена в продолжение экспериментов по кавитационному синтезу углеродных наноструктур при большом скачке внешнего давления [6, 7]. Принципиальная схема экспериментальной установки для воспроизведения гидродинамической кавитации приведена на рис. 1. Исходную жидкость помещали в камеру (2). В камеры (1) и (3) закладывали пороховой заряд (ПАД), зажигание которого позволяло резко смещать поршни (q), выталкивая рабочую жидкость из одной камеры (2) в другую (3). Давление во всех камерах установки фиксировали датчики давления (ДД). При быстром движении углеводородной жидкости по профилированному каналу в виде сопла Вентури, в жидкости формируются кавитационные полости, которые затем сжимаются в рабочей камере (3), где создается резкий скачок давления. Давление в ударной волне, достигающее значений 80-90 МПа, обеспечивает близкий к адиабатическому сжатию коллапс кавитационных пузырьков. В результате ряда быстропротекающих физико-химических процессов испарения, нагрева и термической диссоциации паров, в полости синтезируется твердая углеродная фаза, которая затем подвергается специальной химической обработке.

Эксперименты проводились на химически чистых жидкостях разной молекулярной структуры: бензол (C_6H_6), толуол ($C_6H_5CH_3$) и этиловый спирт (C_2H_5OH). Во всех случаях были получены наноалмазы различных размеров: 20-30 нм (бензол), 10-15 нм (толуол), 5-10 нм (этанол). Преимуществом бензола является наилучшее соотношение углерода и водорода, но бензол – это вещество повышенного класса опасности и работать с ним в промышленных условиях было бы пробле-

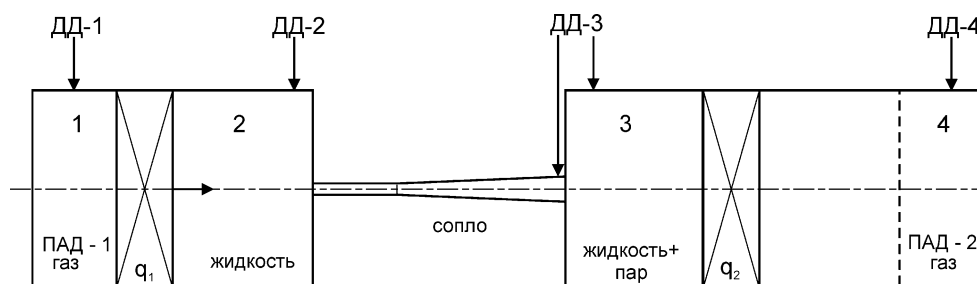


Рис. 1. Принципиальная схема установки гидродинамической кавитации
Fig. 1. The scheme of the hydrodynamic cavitation setup

матично. Преимуществом толуола является наличие цикла и дополнительных метильных групп, что может обеспечить больше структурных элементов (затравок) для алмазной кристаллической решетки и, тем самым, больший выход синтезируемых наночастиц. Наименьшие по размеру наноалмазы были получены из этанола, что подчеркивает особенности формирования зародыша НА из молекулярных фрагментов, а не из пара углерода.

Весь полученный материал исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM100CX11 в ИФТТ РАН. На рис. 2 приведены фотографии образцов кавитационных наноалмазов из химически чистого бензола, толуола и этанола.

Модификация экспериментальной установки была проведена с целью приближения метода к промышленной технологии синтеза наночастиц. Для этого, в первую очередь, потребовалось добиться непрерывного цикла и обеспечить скачок внешнего давления, достаточный для адиабатического коллапса кавитационных пузырьков. Принципиальная схема модифицированной экспериментальной установки представлена на рис. 3. В ней главным управляющим элементом (помимо сопла) является высокоскоростной запирающий клапан с пневмоприводом, позволяющий за доли секунды полностью перекрыть поток жидкости. Это обеспечивает значительный скачок внешнего давления до 15 атм, известный из работ акад. Н.Е. Жуковского как гидроудар [9].

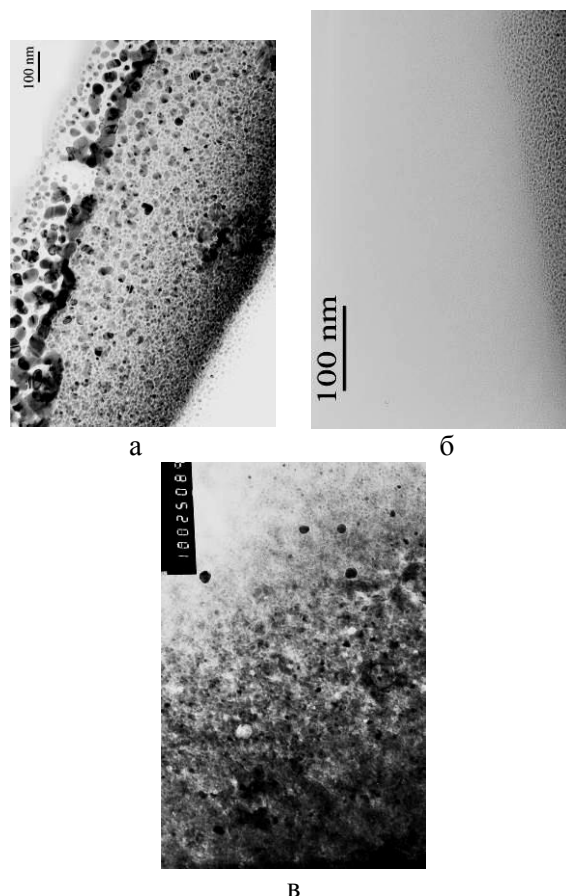


Рис. 2. РЭМ-изображения образцов кавитационных алмазов: а) бензол; б) толуол; в) этанол
Fig. 2. SEM images of the nanodiamond samples obtained from а) benzene; б) toluene; в) ethanol

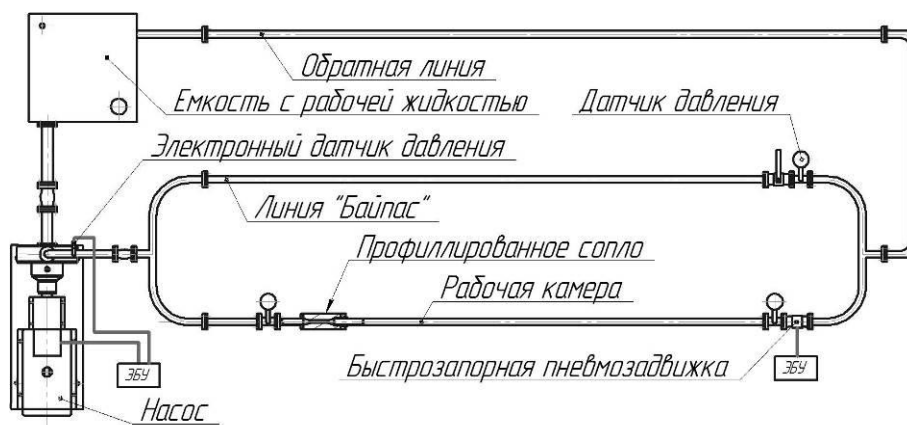


Рис. 3. Принципиальная схема модифицированной установки гидродинамической кавитации
Fig. 3. The scheme of the modified hydrodynamic setup

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сравнении кристаллографических данных было показано, что все виды алмазов, полученные на установке ГД высокого давления, представляют собой агломераты частиц размером около 10-20 нм. Расчеты параметров кристаллической решетки по электронограммам, подтверждающие сходство строения алмазных наночастиц из

различных углеводородных жидкостей, приведены в таблице.

При сопоставлении электронограмм с табличными значениями межплоскостных расстояний для частиц наноалмаза всех типов наблюдается очень хорошее соответствие для всех алмазных линий. Но, наблюдаются также линии (помеченные в таблице звездочкой) соответствующие меж-

плоскостным расстояниям 1,79-1,78 Å и 0,796 Å, которые запрещены для решетки алмаза (пространственная группа $Fd\bar{3}m$), но разрешены для ГЦК решетки (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Запрещенные линии соответствуют отражениям от плоскостей (200) и (240) кубической решетки с той же постоянной, что и в решетке алмаза $a = 3,563$ Å. Эти линии присутствуют на многих электронограммах и очень хорошо видны также на электронограммах наноалмазов из бензола. Такая алмазоподобная структура наблюдалась ранее в образцах графита, подвергнутых ударному сжатию между двумя медными пластинами, обеспечивающими быстрый теплоотвод [8].

Таблица

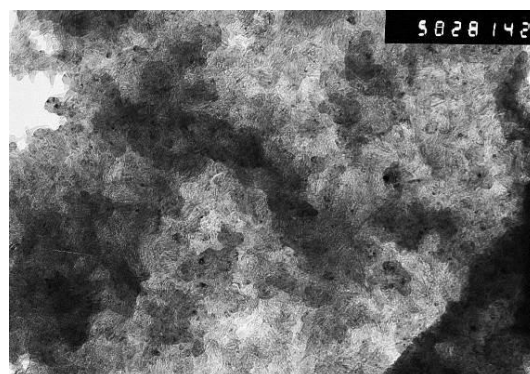
Межплоскостные расстояния по результатам обработки электронограмм. Нормировка к плоскости 111
Table. The interplanar spaces corresponding to the electron diffraction pattern. Normalization to the 111 plane

| Плоскость (hkl) | НА из бензола, Å | НА из толуола, Å | НА из этанола, Å | ГЦК решетка алмаза, Å |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|
| 111 | 2,06 | 2,06 | 2,06 | 2,06 |
| 200* | 1,79 | 1,85 | 1,74-1,78 | 1,783 |
| 220 | 1,26 | 1,26 | 1,25-1,28 | 1,261 |
| 311 | 1,08 | 1,076 | 1,08-1,11 | 1,0754 |
| 331 | 0,821 | 0,814 | - | 0,8182 |

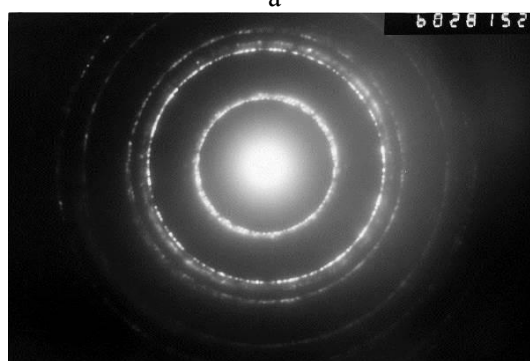
Для экспериментов на модифицированной установке ГД кавитации был применен метод гидроудара по кавитационным пузырькам в изопропиловом спирте (ИПС), химическая формула (рациональная) – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Изопропанол не токсичен и содержит метильные группы, которые должны облегчать формирование зародыша наноалмаза. Скачок внешнего давления при гидроударе составлял 10-15 атм, что по численным расчетам должно быть достаточным для формирования необходимых термодинамических условий (давление, температура) внутри коллапсирующего кавитационного пузырька.

На рис. 4 представлены изображения образцов полученных углеродных наночастиц. Как правило, присутствует смесь фаз с малым содержанием чистого алмаза. Приведен типичный пример композита – графит с алмазом, причем на электронограмме внутреннее кольцо относится к графиту, а внешние кольца – к алмазу и алмазоподобной ГЦК-решетке. На некоторых изображениях видно пластинчатое расположение алмаза. На некоторых электронных дифрактограммах алмазные линии расщепляются, что говорит об измене-

нии параметра кристаллической решетки, скорее всего, из-за разного состава.



а



б

Рис. 4. Внешний вид продуктов синтеза из ИПС и электронная дифрактограмма

Fig. 4. The image of the products of cavitation synthesis from isopropanol and electron diffraction pattern

ВЫВОДЫ

Эксперименты по кавитационному синтезу в самых разнообразных углеводородных жидкостях (бензол, толуол, этанол, изопропанол) показали возможность формирования таких наночастиц углерода как графит, алмаз и их композиты. Обнаружена зависимость размеров наночастиц от молекулярной структуры жидкости, что свидетельствует о механизме синтеза из фрагментов молекул. Это открывает новые возможности легирования наноалмазов путем встраивания примесных атомов (N, Si, Bi др.) непосредственно из сегментов допирующей жидкости или газов. Также показано, что метильные группы, имеющие sp^3 гибридизацию, значительно понижают порог внешнего давления для кавитационного синтеза. Особый интерес для микроэлектроники представляют пластинчатые композиты алмаза и графита, поскольку это позволят получить новый вид наногетероструктур.

Работа поддержана грантом РФФИ 14-03-00625Аи Российского научного фонда по соглашению №14-17-00792.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гусев А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Наука-Физматлит. 2007. 416 с.
2. **Алферов Ж.И.** Гетеропереходы в полупроводниках и приборы на их основе. В кн.: Наука и человечество. М.: 1975.
3. **Жохов А.А., Масалов В.М., Матвеев Д.В., Максимчук М.Ю., Зверькова И.И., Хасанов С.С., Шмурак С.З., Киселев А.П., Баженов А.В., Емельченко Г.А.** *Физика твердого тела*. 2009. Т. 51. Вып. 8. С. 1626.
4. **Даниленко В.В.** Взрыв: Физика, техника и технология. М.: Энергоатомиздат. 2010. 784 с.
5. **Galimov E.M.** *Nature*. 1973. V. 243. P. 389-391.
6. **Галимов Э.М., Кудин А.М., Скоробогатский В.Н., Плотниченко В.Г., Бондарев О.Л., Зарубин Б.Г., Страдзовский В.В., Аронин А.С., Фисенко А.В., Быков И.В., Баринов А.Ю.** *ДАН*. 2004. Т. 395. Вып. 2. С. 187-191.
7. **Воропаев С.А., Днестровский А.Ю., Скоробогатский В.Н., Аронин А.С., Шкинев В.М., Бондарев О.Л., Страдзовский В.В., Елисеев А.А., Зевакин Е.А., Пономарева Е.А., Галимов Э.М.** *ДАН*. 2011. Т. 440. Вып. 3. С. 326-330.
8. **Hirai H., Kondo K.** *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*. 1991. V. 67. P. 22-26.
9. **Жуковский Н.Е.** О гидравлическом ударе в водопроводных трубах. М.: Изд. Московского Университета. 1898. 215 с.

REFERENCES

1. **Gusev A.N.** Nonomaterialis, nano structures, nano technologies. M.: Nauka-Fizmatlit. 2007. 416 p. (in Russian).
2. **Alfyorov Zh.I.** Hetero transitions in semiconductors and devices on their base.in book.: Science and humanity. M.: 1975 (in Russian).
3. **Zhokhov A.A., Masalov V.M., Matveev D.V., Maksimchuk M.Yu., Zver'kov I.I., Khasanov S.S., Shmurak S.Z., Kiselev A.P., Bazhenov A.V., Emel'chenko G.A.** *Physics of the Solid State*. 2009. V. 51. N 8. P. 1723-1729.
4. **Danilenko V.V.** Explousion: Physics, techniks and technology. M.: Energoizdat. 2010. 784 p. (in Russian).
5. **Galimov E.M.** *Nature*. 1973. V. 243. P. 389-391.
6. **Galimov E.M., Kudin A.M., Skorobogatskiy V.N., Plotnichenko V.G., Bondarev O.L., Zarubin B.G., Strazdovskiy V.V., Aronin A.S., Fisenko A.V., Bykov I.V., Barinov A.Yu.** *Doklady Physics*. 2004. V. 49. N 3. P. 150-153.
7. **Voropaev S.A., Dnestrovskiy A.Yu., Skorobogatskiy V.N., Aronin A.S., Shkinev V.M., Bondarev O.L., Strazdovskiy V.V., Eliseev A.A., Zevakin E.A., Ponomareva E.A., Galimov E.M.** *Doklady Physics*. 2011. V. 56. N 9. P.463-466.
8. **Hirai H., Kondo K.** *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*. 1991. V. 67. P. 22-26.
9. **Zhukovskiy N.E.** On hydraulic impact in water pipes. M.: MSU. 1898. 215 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 03.08.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 03.08.2016*