

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Ордена Ленина Сибирское отделение
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ им. Г.И. Будкера

Б.П. Толочко, В.М. Титов, А.П. Чернышев,
К.А. Тэн, Э.Р. Прууэл, И.Л. Жогин,
П.И. Зубков, Н.З. Ляхов, Л.А. Лукьянчиков,
М.А. Шеромов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ
ИЗ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

ОИЯФ 2005-53

Новосибирск
2005

**Физико-химическая модель детонационного синтеза наночастиц
из карбоксилатов металлов**

Б.П. Толочко, В.М. Титов, А.П. Чернышев, К.А. Тэн,
Э.Р. Прууэл, И.Л. Жогин, П.И. Зубков, Н.З. Ляхов,
Л.А. Лукьянчиков, М.А. Шеромов

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера
630090, Новосибирск, Россия

© *Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН*

Введение

В работах [1,2] было показано, что при воздействии ударной волны (УВ) на стеараты металлов возможно образование наночастиц, представляющих собой кластеры, состоящие из ядра и оболочки. Характерный размер

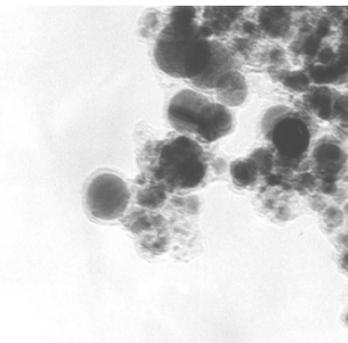


Рис. 1

наночастиц, полученных из стеарата серебра, (AgSt), около 30 – 200 Å (Рис.1). Они покрыты слоем аморфного углерода толщиной до 20 Å. Обнаружено возрастание проводимости во время воздействия ударной волной в карбоксилатах на два порядка. Установлено наличие электронной проводимости. Аналогичные результаты получены при воздействии УВ на стеараты висмута и других металлов. Для эффективной организации детонационного синтеза металлических наночастиц и (или) алмазных частиц необходима модель физико-химических процессов, протекающих в

реакционной зоне. Целью настоящей работы является разработка физико-химической модели детонационного синтеза наночастиц из карбоксилатов металлов.

1. Формирование реакционной смеси

В рамках теории очагового разложения структурно-неоднородных взрывчатых веществ (ВВ) в слабых УВ используются представления о зарождении «горячих точек» (ГТ) и последующей стадии как горения матричного ВВ [3]. В процессе очагового разложения ВВ формируется низкотемпературная неидеальная плазма [4]. После сгорания матричного ВВ протекают процессы рекомбинации и другие релаксационные процессы, в ходе которых плазма превращается в продукты детонации (ПД). Поэтому удельная электрическая проводимость сначала растет по мере расширения очагов горения, затем падает, когда большая часть ВВ израсходована. Оценить по порядку величины время формирования плазмы, τ , можно, используя формулу Михельсона:

$$\delta \sim \sqrt{\chi\tau}, \quad (1)$$

здесь δ – характерное расстояние между ГТ, χ – коэффициент температуропроводности ВВ. Для тринитротолуола возьмем значение $\chi \approx 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ из [3]. При $\tau \approx 100 \text{ нс}$ по формуле (1) получаем для характерного расстояния между ГТ оценку $\delta \propto 0^{-7} \text{ м}$. В современных ВВ характерный размер частиц ВВ составляет менее 0.8 мкм [5], что обеспечивает хорошую степень перемешивания продуктов горения. Однако и в прессованных ВВ со средним размером частиц 10 – 100 мкм достигается высокая степень перемешивания ПД из-за локальных перепадов давления и температуры, вызывающих турбулентное движение вещества.

Характер ударно-волнового воздействия (УВВ) зависит от степени дисперсности и химического состава. Если размер частиц вещества, подвергаемого УВВ, δ_p , меньше или сравним с расстоянием δ между ГТ:

$$\delta_p \leq \delta, \quad (2)$$

то само вещество можно считать дополнительным компонентом ВВ. В противоположном случае, когда справедливо неравенство

$$\delta_p \gg \delta, \quad (3)$$

можно говорить об отдельном включении в матрице ВВ, на которое производится воздействие ударной волной. В этом случае во включении также образуются ГТ. Если включение состоит из вещества поддерживающего горение, то после образования ГТ образуется и расширяется очаг горения (экзотермический процесс). При преобладании эндотермических реакций очаг горения вокруг ГТ не образуется, а выделившаяся в виде теплоты энергия УВ расходуется на термическое разложение не поддерживающего горение вещества. В последнем случае внутри включения образуется мозаичная структура: в окрестности ГТ наблюдается наиболее полное термическое разложение вещества включения, а на периферии происходят термически активированные химические реакции, характер которых зависит от химического состава включения (в случае углеводородов и их производных – это реакции конденсационного типа). Поскольку между ГТ имеется характерное расстояние, то происходит чередование участков, подверженных этим двум типам реакций. Расстояние δ определяется дефектностью структуры включения и, следовательно, способом приготовления образца. Поэтому и химические реакции, протекающие внутри таких включений, имеют свои особенности. Следует отметить, что энергия, выделяющаяся при детонации внутри включения второго типа меньше, чем в области, занятой матричным ВВ. Возможен и третий тип включений. Для включений третьего типа выполняется соотношение (3), однако при УВВ включения измельчаются и становятся частью ВВ.

Для получения металлических наночастиц используют прессованную смесь ВВ и стеарата металла (MeSt). Так для получения наночастиц Вi использовался прессованный заряд ВВ, состоящий из 90% тэна и 10% стеарата висмута (82% тэна 18% стеарата серебра для получения наночастиц серебра). Заряд располагался внутри ледяного цилиндрического блока. После измельчения частицы MeSt имеют характерный размер $\delta_p > 10$ мкм. Поскольку отношение $\delta_p/\delta \geq 10^3$ и стеараты не являются ВВ, то можно говорить о неполном перемешивании продуктов деструкции стеаратов с ПД остального заряда. Рассматриваемые «частицы» MeSt (по крайней мере, в течение характерного времени формирования продуктов реакции $\tau_r \sim 0.5$ мкс) имеют химический состав, отличающийся от остальной части ВВ большим содержанием углерода и наличием металлического катализатора. Поэтому и химические реакции, протекающие внутри таких частиц, имеют свои особенности. Следует отметить, что энергия, выделяющаяся при детонации внутри частицы, меньше, чем в области не занятой частицами стеаратов. Ввиду адиабатичности протекающих процессов, характерная температура «частицы» будет меньше температуры окружающей среды. Характерное время выравнивания температуры (при $\delta_p \approx 10$ мкм) оценивается как

$$\tau_{eq} \sim \frac{\delta_p^2}{\chi}. \quad (4)$$

Вычисления по формуле (2) дают $\tau_{eq} \sim 10^{-3}$ с, что в $\sim 10^3$ раз больше, чем τ_r . Для формирования металлических наночастиц за характерное время τ_r необходима высокая плотность вещества при высокой подвижности металлосодержащих соединений, из которых формируются наночастицы. Высокая подвижность в плотном веществе (плотность ВВ около $1.6 \cdot 10^3$ кг/м³) обеспечивается высокой температурой реакционной смеси ($T \sim 2000 \div 4000$ К). Реакции в газовой фазе многих частиц (многократные столкновения), хотя и разрешены термодинамически, оказываются менее вероятными, чем гетерогенные реакции газ-твердое тело, вследствие кинетических ограничений. Рост металлических кластеров должен происходить по диффузионному механизму, т.е. «строительный материал» доставляется путем диффузии. Оценим коэффициент диффузии D по формуле Эйнштейна:

$$\langle x^2 \rangle = 6D\tau. \quad (5)$$

Для характерного размера частиц $x = 70$ Å и времени формирования наночастиц τ_r , имеем



Первые три типа связей разрываются достаточно легко. Разрыв последних двух типов связей затруднен. Разрыва связей C – C внутри углеводородного радикала обычно вообще не происходит, поэтому при пиролизе карбоксилатов образуется свободный углерод. Первичным актом распада карбоксилатов является разрыв связи M – O. Далее протекают вторичные реакции, однотипные для любых карбоксилатов. Основным тип таких реакций – первичное декарбоксилирование с разрывом связи R – COO и отщеплением диоксида углерода. Образующийся радикал стабилизируется различными способами. Так, в случае разложения карбоксилатов высших карбоновых кислот образуются различные олефины. Углеводородный радикал сохраняется. Наряду с диоксидом углерода как основной продукт образуются олефины при переносе атома водорода. Важнейший типом реакций при разложении карбоксилатов является перенос свободных радикалов. Многие вторичные реакции сопровождаются переносом протонов с углерода на кислород. Этому способствует высокая каталитическая способность образующихся металлов и оксидов металлов. Высок и вклад гидролитических процессов. В условиях детонации температура и давление существенно превосходят аналогичные параметры при экспериментах по термодеструкции карбоксилатов металлов. Однако можно предположить, что последовательность разрушения связей в детонационной волне будет соответствовать ряду (8). Малое время существования реакционной смеси компенсируется высокой подвижностью и концентрацией реагентов. В ходе физико-химических процессов происходит коалесценция металлических кластеров и, при наличии каталитических свойств у катиона, образование микрочастиц алмаза. Нормализованное распределение металлических наночастиц по размерам, устанавливающееся в процессе коалесценции [7], имеет вид лог-нормального распределения. Температура кипения серебра 2436 К, висмута 1837 К, цинка 1180 К. В волне разгрузки давление падает быстрее, чем температура, поэтому получить наночастицы цинка из ZnSt не удастся из-за их испарения. Известно [8], что присутствие CO тормозит коалесценцию наночастиц металлов, являющихся катализаторами реакции разложения CO:



Это обусловлено образованием на поверхности частиц пленки углерода, причем углерод накапливается на поверхности катализатора, постепенно понижая его активность до нуля. На общее количество молекул адсорбированного CO, на соотношение форм и прочность их связи с поверхностью влияют заполненность 4d-орбитали металла (чем более заполнена 4d-орбиталь, тем больше доля прочносвязанной формы), а также дисперсность металлических частиц и температура, при которой протекает адсорбция.

Установлено [9], что диссоциация молекул CO происходит на энергетически богатых, выступающих участках поверхности, а после их заполнения

наблюдается молекулярная адсорбция СО. Диссоциация СО на разных металлах происходит при разных температурах [9]. Так, на Fe, Mn, Cr, Mo, W монооксид углерода диссоциирует уже при комнатной температуре, на Co, Ni, Ru, Rh и Os – ниже 200 °С, а на Cu, Pt и Pd – выше 300 °С.

Образование наночастиц определяется конкуренцией двух одновременно протекающих процессов: 1) рост наночастиц, 2) конденсация углерода на поверхности наночастиц.

3. Образование детонационных алмазов

После распада карбоксилатов образуются участки с повышенным содержанием углерода $[C]/([C]+[O]) = 0.9$ и водорода $[H]/([H]+[C]) = 0.66$.

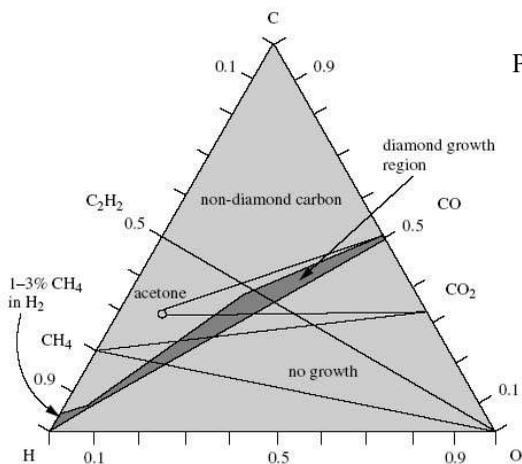


Рис. 3.

Для подбора состава углеродсодержащей газовой смеси очень удобной оказалась тройная фазовая диаграмма O – C – H (Рис. 3). Было установлено, что рост кристаллов алмаза происходит только при составах, соответствующих относительно узкой полосе вдоль линии CO – H. При отсутствии перемешивания со вторым компонентом ВВ – ТЭН, или ему подобным, сформировавшаяся реакционная смесь находится в области диаграммы, где алмазы не образуются. Однако металлы, входящие в состав стеаратов, могут выступать в качестве катализаторов детонационного синтеза алмазов. Традиционными катализаторами, используемыми при производстве алмазов методом НРНТ, являются металлы восьмой группы: Fe, Co, Ni. В рамках теории активированного комплекса необходимость применения катализаторов объясняется следующим образом. Термодинамическое равновесие между аллотропическими фазами графит – алмаз наступает при равенстве химических потенциалов:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \quad (10)$$

где μ_1 , μ_2 – химические потенциалы атома углерода в графите и алмазе соответственно. При постоянной температуре

$$d\mu = v dp. \quad (11)$$

Из (11) получим

$$\mu = \mu^0 + \int_{p^0}^p v dp \quad (12)$$

или для разности химических потенциалов

$$\mu_2 - \mu_1 = \mu_2^0 - \mu_1^0 + \int_{p^0}^p (v_2 - v_1) dp. \quad (13)$$

Поскольку $v_2 < v_1$, то увеличение давления смещает термодинамическое равновесие в сторону образования алмазной фазы, что графически отражено на $p-T$ -диаграмме состояния углерода. Однако экспериментально и теоретически было показано, что с увеличением давления уменьшается скорость образования алмазов из графита. Действительно, зависимость логарифма скорости химической реакции от давления имеет вид:

$$\ln r = \text{const} - \frac{\Delta v^\ddagger \cdot p}{kT}, \quad (14)$$

где k – постоянная Больцмана, а разность объемов Δv^\ddagger определяется выражением

$$\Delta v^\ddagger = v^\ddagger - v_1, \quad (15)$$

здесь v^\ddagger – объем, приходящийся на одну молекулу или атом в активированном комплексе. Объем активированного комплекса $v^\ddagger \approx 23 \text{ \AA}^3$, а объем, приходящийся на атом углерода в графите $v_1 \approx 9 \text{ \AA}^3$, поэтому $\Delta v^\ddagger > 0$ и с ростом давления скорость образования алмазов уменьшается. С одной стороны, для смещения термодинамического равновесия в сторону образования алмазов, необходимо повышать температуру и давление, с другой стороны, увеличение давления приводит к уменьшению скорости образования алмазов. Причем скорость реакции уменьшается настолько, что получить алмазы непосредственно из графита за практически значимое время не удастся. В методе НРНТ это противоречие решается с помощью катализаторов. Для успешного синтеза алмазов необходимо разобрать графит на атомы и затем собрать их в алмазную решетку. Этот процесс возможен в растворах. Поэтому используются жидкие катализаторы. В методе CVD формирование алмазных пленок

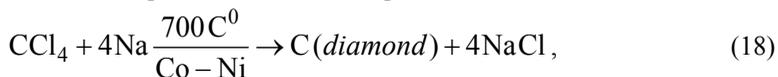
происходит при температурах 1000÷2000 К, давлении меньше 100 кПа, т.е. в области метастабильного термодинамического состояния алмазной фазы. Фактически осуществляется химический синтез алмазов по схеме



Для стационарной плазмы, т.е. плазмы с установившимся составом в проточном реакторе, определяющую роль играет атомарный водород. Хотя в объеме алмаза все связи имеют sp^3 -гибридизацию, поверхностные атомы углерода имеют свободные связи, которые могут объединяться между собой, переходя в состояние с sp^2 -гибридизацией и образуя не алмазные соединения (напр. графит). Поэтому необходим механизм, исключаящий возникновение соединений с sp^2 -гибридизацией. В реакционной смеси, содержащей углеводородные соединения, заполняя вакантную связь, эту роль выполняет атомарный водород и, иногда, гидроксильная группа. В процессе роста алмазов водород десорбируется, уступая свое место содержащему углерод соединению. Водород быстрее присоединяется к углероду с sp^2 -гибридизацией, чем с sp^3 -гибридизацией. Тем самым прекращается графитизация поверхности, и кластеры графита удаляются с поверхности алмаза в объем реакционной смеси. Таким образом, рост алмазов это сложный многоступенчатый процесс. Атомарный водород разрушает длинные углеводородные молекулы на менее длинные фрагменты. Это позволяет предотвратить полимеризацию и образование в реакционной смеси циклических соединений, которые, осаждаваясь на поверхности алмазов, препятствовали бы их дальнейшему росту. Водород, взаимодействуя с нейтральными молекулами, например с метаном:



приводит к образованию свободных радикалов, обеспечивающих рост алмазных частиц. В настоящее время принято, что основную роль в формировании алмазных пленок из реакционной смеси играет метильный радикал. Присоединяясь к поверхности алмаза, он переходит в sp^3 -гибридизованное состояние. Три водорода, входящие в состав метильной группы, представляют собой теперь три потенциальных места присоединения следующих метильных радикалов или их объединение с образованием элементов кристаллической решетки алмаза. В ходе этой радикальной реакции растущий наноалмаз имеет поверхностный слой, состоящий из углеводородных радикалов. Это основной механизм роста алмазных пленок. Основным принципом химического синтеза наноалмазов является необходимость построения химического процесса, поддерживающего sp^3 -гибридизацию. Процесс может быть построен и без участия метильного радикала. Так в работе [11] была получена алмазная пленка в процессе с катализатором



где CCl_4 был использован в качестве химического соединения, поддерживающего sp^3 -гибридизацию. В силу метастабильности образование зародышей

алмазной фазы затруднено (низкие температура и давление) и на поверхность подложки наносят «затравочный» слой алмазов, или наносят царапины другими алмазами (или используют аналогичные методики). Повышение давления газовой смеси ускоряет рост алмазных пленок вследствие повышения концентрации свободных алкильных радикалов и в силу смещения метастабильного термодинамического равновесия в сторону алмазной фазы по принципу Ле Шателье. При детонационном синтезе алмазов детонационной волной формируется реакционная смесь, подобная используемой в методе CVD. Синтез проводится при высоких давлениях и температурах в области существования стабильной алмазной фазы. Поэтому быстрое зарождение и рост новой фазы происходят за доли микросекунды. Роль катализаторов при детонационном синтезе отличается от их роли в процессе НРНТ. При детонационном синтезе они должны либо сами поддерживать sp^3 -гибризацию, либо ускорять процесс образования соединений, выполняющих эту функцию. Например, металлы, образующие гидриды, при высоких температурах могут ускорять процесс образования атомарного водорода:

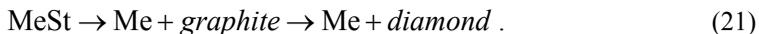


или



Поэтому каталитические свойства в детонационном синтезе алмазов наряду с переходными металлами могут проявлять такие металлы, как Вi и другие непереходные металлы. Частицы стеаратов металлов в ВВ следует рассматривать как включения второго типа, в которых УВВ происходит в присутствии металлического катализатора. При УВВ (процесс активации) происходит разрушение молекул стеаратов металлов по реакциям (7) – (8). Одновременно растёт электрическая проводимость, во-первых, вследствие термической ионизации (вблизи ГТ высокая температура), во-вторых, из-за гетеролитического разрыва связей образуются ионы. Отрицательно заряженные ионы служат дополнительным источником свободных электронов (например, по реакции (7)). Процесс активации длится 0.1 – 0.2 мкс (характерное время воздействия детонационной волны), затем начинают преобладать процессы рекомбинации заряженных частиц и электропроводность уменьшается. Последующее понижение давления и температуры в волне разгрузки приводит к понижению давления насыщенного пара металла и интенсивному росту металлических кластеров. При разгрузке давление уменьшается быстрее, чем температура, и в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона может быть достигнута температура испарения кластеров. Дальнейшее понижение давления приводит к разрушению металлических кластеров, т.е. их «кипению», что и наблюдается при получении кластеров Zn из ZnSt. Следует отметить, что температура «кипения» кластеров должна отличаться от температуры кипения жидкого металла в аналогичных условиях вследствие различных эффектов и сложного состава реакционной смеси.

За время активации частица стеарата металла превращается в реакционную смесь сложного химического состава. Основные химические превращения происходят в последующие 0.5 – 1 мкс до тех пор, пока сохраняется высокая плотность реакционной смеси. Олефины склонны к полимеризации с последующим образованием сажи и графита. Естественными центрами полимеризации являются металлические кластеры, которые в результате покрываются слоем сажи (другим источником углерода на поверхности кластеров является реакция (10)). Наличие предельных свободных радикалов обуславливает возможность образования алмазных частиц. Однако углеводородные радикалы, образуящиеся при распаде стеаратов металлов, имеют большую длину, что также способствует образованию не алмазных форм углерода. Поэтому, несмотря на то, что термодинамическая система находится в области существования алмаза и метастабильного графита, в силу кинетических условий образуются сажа и графит. Для эффективного синтеза детонационных алмазов необходимо присутствие атомарного водорода в качестве катализатора. Атомарный водород разрушает длинные углеводородные молекулы на менее длинные фрагменты и поддерживает в реакционной смеси sp^3 -гибридизацию. В соответствии с треугольной O–C–H диаграммой точка, изображающая состав реакционной смеси, образующейся из MeSt при УВВ, находится в той части диаграммы, где образуются только не алмазные формы углерода. Однако в случае стеаратов металлов необходимое количество атомарного водорода может быть получено, если катион способствует образованию атомарного водорода, например по реакции (19) – (20). Другим возможным способом получения алмазов является следующий процесс:



Здесь графит образуется из олефинов. При детонационном синтезе этот процесс не реализуется, поскольку за характерное время реакции графит не «успевает» превратиться в алмаз. Для того, чтобы из олефинов в результате конденсации образовывались алмазы, необходимо проводить синтез при температурах и давлениях, соответствующих области существования только алмазных форм углерода. Такие термодинамические условия реализуются при УВВ так называемой «досжатой» детонационной волной.

При детонационном синтезе алмазов по схеме (16) образуется водород (H, H_2). Водород легко диффундирует по кристаллической решетке алмаза. Для элементов четвертой группы характерно то, что глобальный минимум энергии достигается при небольшом искажении кристаллической решетки, поэтому атомарный и молекулярный водород образует устойчивые комплексы с атомами и дефектами алмазной решетки. При повышении давления растворимость водорода в алмазе в соответствии с формулой (22) возрастает:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T = \frac{v - v_S}{\left(\frac{\partial \mu_S}{\partial x}\right)_{p, T}}. \quad (22)$$

Здесь x , v_S , μ_S – молярная доля, молярный объём и химический потенциал водорода в алмазе соответственно; v – молярный объём водорода в чистом виде. В волне разгрузки давление и температура уменьшаются. С уменьшением температуры экспоненциально падает диффузионная подвижность водорода. Понижение давления приводит к уменьшению растворимости водорода в алмазе. Оценим время, за которое водород выйдет при охлаждении (от 2000 К) из алмазной частицы с характерным размером $\delta \approx 100 \text{ \AA}$. Для оценки представим формулу (5) в виде:

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{d\tau} = 6D_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right], \quad (23)$$

здесь для коэффициента диффузии выбран аррениусовский вид зависимости от температуры. При охлаждении от T_0 до T_f имеем:

$$\langle x^2 \rangle = 6D_0 \int_{z_0}^{z_f} \exp[-z] (dz/d\tau)^{-1} dz, \quad (24)$$

где

$$z = \frac{E_a}{RT}. \quad (25)$$

Для упрощения расчетов примем, что охлаждение происходит с постоянной скоростью w . Тогда при $z > 1$, используя первые три члена разложения, интеграл (24) обычным образом преобразуем к виду:

$$\langle x^2 \rangle = 6D_0 \frac{E_a}{Rw} \left(\frac{e^{-z_0}}{z_0^2} \left(1 - \frac{2}{z_0} \right) - \frac{e^{-z_f}}{z_f^2} \left(1 - \frac{2}{z_f} \right) \right). \quad (26)$$

Поскольку $D_0 \sim 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, $E_a \sim 1 \text{ эВ}$, $w \sim 10^6 \text{ К/с}$, то при $T_0 = 2000 \text{ К}$ и

$T_f = 500 \text{ К}$ по формуле (26) получим $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \sim 1 \text{ мкм}$. Энергия взаимодействия водорода с кристаллической решеткой алмаза принимает значения от 0 до $\sim 4 \text{ эВ}$ при взаимодействии атомарного водорода с вакансией. Величина $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ экспоненциально зависит от E_a . Поэтому уже при $E_a = 2 \text{ эВ}$ сред-

нее смещение $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \sim 100 \text{ \AA}$. Это значит, что при $T \approx 500 \text{ К}$ в ультра дис-

персных частицах алмаза содержится еще много водорода. Время полного выхода водорода из алмазных частиц с характерным размером $\delta \approx 100 \text{ \AA}$ (для

$$E_a = 1 \text{ эВ} \text{ при } 500 \text{ К можно оценить по формуле (5): } \tau = \frac{\langle x^2 \rangle}{D} \sim 10 \text{ с.}$$

4. Основные результаты исследований

Таким образом, разработана физико-химическая модель образования металлических наночастиц из карбоксилатов металлов при ударно-волновом воздействии.

Показано, что рассматриваемые «частицы» MeSt (по крайней мере в течение характерного времени формирования продуктов реакции $\tau_r \sim 0.5 \text{ мкм}$) имеют химический состав, отличающийся от остальной части ВВ большим содержанием углерода и наличием металлического катализатора. Поэтому и химические реакции, протекающие внутри таких частиц, имеют свои особенности. Следует отметить, что энергия, выделяющаяся при детонации внутри частицы меньше, чем в области, не занятой частицами стеаратов. Ввиду адиабатичности протекающих процессов, характерная температура «частицы» будет меньше температуры окружающей среды. Характерное время выравнивания температуры оценивается как $\tau_{eq} \sim 10^{-3} \text{ с}$, что в $\sim 10^3$ раз больше, чем τ_r . Для формирования металлических наночастиц за характерное время τ_r необходима высокая плотность вещества при высокой подвижности металлосодержащих соединений, из которых формируются наночастицы. Высокая подвижность в плотном веществе (плотность ВВ около 1.6 кг/м^3) обеспечивается высокой температурой реакционной смеси ($T \sim 2000\text{--}4000 \text{ К}$). Рост металлических кластеров должен происходить по диффузионному механизму, т.е. «строительный материал» доставляется путем диффузии. Значение коэффициента диффузии $D \sim 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ близко к значению коэффициента диффузии в жидкости – $D_{liq} \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, в то время как в твердых телах вблизи температуры плавления – $D_{sol} \sim 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. Таким образом, свойства среды, в которой образуются металлические частицы, ближе к жидкому состоянию вещества, чем к твердому или газообразному состояниям.

Важнейший типом реакций при разложении карбоксилатов является перенос свободных радикалов. Многие вторичные реакции сопровождаются переносом протонов с углерода на кислород. Этому способствует высокая каталитическая способность образующихся металлов и оксидов металлов.

Высок и вклад гидролитических процессов. В условиях детонации температура и давление существенно превосходят аналогичные параметры при

экспериментах по термодеструкции карбоксилатов металлов. Однако можно предположить, что последовательность разрушения связей в детонационной волне будет соответствовать ряду (8). Малое время существования реакционной смеси компенсируется высокой подвижностью и концентрацией реагентов. Последующее понижение давления и температуры в волне разгрузки приводит к понижению давления насыщенного пара металла и интенсивному росту металлических кластеров. При разгрузке давление уменьшается быстрее, чем температура, и в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона может быть достигнута температура испарения кластеров. Дальнейшее понижение давления приводит к разрушению металлических кластеров, т.е. их «кипению», что и наблюдается при получении кластеров Zn из ZnSt. Следует отметить, что температура «кипения» кластеров должна отличаться от температуры кипения жидкого металла в аналогичных условиях вследствие размерных эффектов и сложного состава реакционной смеси. В ходе физико-химических процессов происходит коалесценция металлических кластеров и, при наличии каталитических свойств у катиона, образование микрочастиц алмаза. Нормализованное распределение (по размерам) металлических наночастиц, устанавливающееся в процессе коалесценции, имеет вид лог-нормального распределения. Формирование наночастиц определяется конкуренцией двух одновременно протекающих процессов: 1) рост наночастиц, 2) конденсация углерода на поверхности наночастиц.

Основным принципом химического синтеза наноалмазов является необходимость построения химического процесса, поддерживающего sp^3 -гибридизацию. Процесс может быть построен и без участия метильного радикала. При детонационном синтезе алмазов детонационной волной формируется реакционная смесь, подобная используемой в методе CVD. Синтез проводится при высоких давлениях и температурах в области существования стабильной алмазной фазы. Поэтому быстрое зарождение и рост новой фазы происходят за доли микросекунды. Роль катализаторов при детонационном синтезе отличается от их роли в процессе НРНТ. При детонационном синтезе они должны либо сами поддерживать sp^3 -гибридизацию, либо ускорять процесс образования соединений, выполняющих эту функцию. Например, металлы, образующие гидриды, при высоких температурах могут ускорять процесс образования атомарного водорода. Поэтому каталитические свойства в детонационном синтезе алмазов наряду с переходными металлами могут проявлять такие металлы, как Вi и другие непереходные металлы. Частицы стеаратов металлов в ВВ следует рассматривать как включения второго типа, в которых УВВ происходит в присутствии металлического катализатора.

Литература

1. Анчаров А.И., Аульченко В.М., Гольденберг Б.Г., Евдоков О.В., Жогин И.Л., Жуланов В.В., Зубков П.И., Каменецкий Ю.М., Кулипанов Г.Н., Лукьянчиков Л.А., Ляхов Н.З., Тен К.А., Титов В.М., Толочко Б.П., Успенский А.В., Федотов М.Г., Шарафутдинов М.Р., Шеромов М.А., Шехтман Л.И. Исследование образования наночастиц серебра в детонационных и ударных волнах с помощью синхротронного излучения с наносекундным разрешением. - Тезисы докладов IV Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2003), 17-22 ноября 2003, Москва, с.242.
2. *Evdokov O.V., Fedotov M.G. et al.* Dynamics of the formation of the condensed phase particles at detonation of high explosives, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v.A470 (2001), p.236-239.
3. Физика взрыва /Под ред. Л.П. Орленко. - Изд. 3-е, испр. - В2 т. Т.1. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. - 832 с.
4. *Гилев С.Д., Трубачев А.М.* Высокая электропроводность продуктов детонации тротила. *ЖТФ*, 2001, т.71, вып. 9, с.123-127.
5. *Mang J.T., Skidmore C.B., Howe P.M., Hjelm R.P., and Rieker T.P.* Structural characterization of energetic materials by small angle scattering. CP505, *Shock Compression of Condensed Matter*, 1999, p.699-702. Edited by M.D. Furnish, L.C. Chhabildas, and R.S. Hixson, 2000, American Institute of Physics.
6. *Матвеев Ю.С., Кучин А.В.* Химия растительного сырья, №2, 2001, с.21-29.
7. *Granqvist C.G., Buhrman R.A.* Ultrafine metal particles, *J. Appl. Phys.*, v.47, 1976, p.2200-2219.
8. *Суздаев И.П.* Нанокластеры и нанокластерные системы, *Вестник РФФИ*, №1, март 1999, с.24-31.
9. *Лалидус А.Л., А. Ю. Крылова А.Ю.* О механизме образования жидких углеводородов из CO и H₂ на кобальтовых катализаторах, *Российский химический журнал*, т.54, №1 (2000) с.43-57.
10. *Домрачев Г.А., Лазарев А.И., Каверин Б.С. и др.* Роль углерода и металла в самоорганизации системы железо-углерод при различном содержании компонентов, *ФТТ*, т.46, вып. 10, 2004, с.1901-1915.
11. *Li Y., Qian Y., Liao H., Ding Y., Yang L. et al.* A Reduction-Pyrolysis-Catalysis Synthesis of Diamond. *Science*, v.281 (1998) p.246-247.

*Б.П. Толочко, В.М. Титов, А.П. Чернышев, К.А. Тэн,
Э.Р. Прууэл, И.Л. Жогин, П.И. Зубков, Н.З. Ляхов,
Л.А. Лукьянчиков, М.А. Шеромов*

**Физико-химическая модель детонационного синтеза наночастиц
из карбоксилатов металлов**

*B.P. Tolochko, V.M. Titov, A.P. Chernyshev, K.A. Ten,
E.R. Prowel, I.L. Zhogin, P.I. Zubkov, N.Z. Lyakhov,
L.A. Luk'yanchikov, M.A. Sheromov*

**Physical-chemical model of detonation synthesis
of nanoparticles from carboxylates of metals**

ИЯФ 2005-53

Ответственный за выпуск А.М. Кудрявцев

Работа поступила 29.12.2005

Сдано в набор 30.12.2005

Подписано в печать 30.12.2005

Формат 60x90 1/16 Объем 1.1 печ.л., 0.9 уч.-изд.л.

Тираж 135 экз. Бесплатно. Заказ № 53

Обработано на IBM PC и отпечатано

на ротативе ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН

Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 11