05

Воздействие гидроудара на кавитированный раствор изопропилового спирта

© *С.А. Воропаев*[1], *Н.В. Душенко*[1], *Д.А. Трофимов*[1], *А.С. Аронин*[2]

[1] Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
[2] Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: voropaev@geokhi.ru

Поступило в Редакцию 11 марта 2025 г.
В окончательной редакции 2 апреля 2025 г.
Принято к публикации 2 апреля 2025 г.

Проведено исследование влияния величины гидроудара на кавитированный водный раствор изопропилового спирта. Показано, что при правильно подобранной величине гидроудара можно формировать фазовый состав наночастиц углерода в растворе путем изменения процессов, происходящих при коллапсе кавитационных пузырьков. Измерены параметры кристаллической решетки полученных наночастиц углерода, а также сделаны предположения относительно композитной структуры графен–алмаз и наблюдаемых форм наночастиц.

Ключевые слова: углерод, наноалмаз, графен, кавитация, гидроудар.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.13.60697.20311

Графен, состоящий из гексагонально расположенных атомов углерода, связанных sp^2-гибридизацией в один слой [1], обещает широкий спектр применений: от композитных материалов до квантовых точек [2]. Но доступность графена затруднена необходимостью преодолевать высокую энергию Ван-дер-Ваальса ($5.9\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ на один атом углерода), с которой графитовые листы скрепляются друг с другом. Первоначально графен выделяли путем механического отслаивания верхней поверхности небольших кусков пиролитического графита [3]. При другом подходе отдельные листы оксида графена были химически восстановлены до графена после нанесения на кремниевую подложку [4], что также является методом с ограниченным применением.

Отслаивание графита, окисленного сильными кислотами, либо путем быстрого термического расширения, либо путем ультразвукового диспергирования является одним из подходов к получению функционализированного оксида графена в объеме. Химический состав окисления аналогичен тому, который используется для углеродных нанотрубок [5] в местах концевых дефектов. Таким образом, независимо от механики отслаивания оксид графена, полученный из окисленного графита, обладает значительной кислородной функциональностью и дефектами, поэтому для восстановления уникальных свойств графена необходимо устранять связанные структурные и электронные нарушения, вызванные окислением. Они могут быть на первый взгляд устранены с помощью „химии пассивации“, например, путем взаимодействия оксида графена с аминами [6]. Но оказалось, что полученные материалы не обладают полностью электронными свойствами графена из-за остаточных (пассивированных) дефектов.

В настоящей работе мы описываем простое и масштабируемое приготовление водных растворов изолированных, умеренно модифицированных пачек графеновых листов с помощью гидродинамической (ГД) кавитации. Данный эффект проявился при изучении возможности использования гидроудара в кавитированных углеродсодержащих жидкостях в качестве механизма синтеза различных наноформ углерода [7]. Пионерские работы академика Э.М. Галимова предсказали важность кавитации как природного процесса синтеза зародышей алмаза в мантийных флюидах [8]. Для экспериментальной проверки этой гипотезы в ГЕОХИ РАН стал развиваться подход с использованием ГД-кавитации в углеводородных жидкостях при большом скачке внешнего давления ($\sim 80-90\,\mathrm{bar}$), создаваемом подрывом порохового заряда. Первые исследования проводились на малой ГД-установке, изготовленной в МГТУ им. Н.Э. Баумана группой проф. В.Н. Скоробогатского [9], где был проведен ряд экспериментов с химически чистыми жидкостями разной молекулярной структуры: бензол (C_6H_6), толуол ($C_6H_5CH_3$) и смеси этанол–анилин ($C_2H_5OH+C_6H_5NH_2$ (3 %)). Во всех случаях были получены наноалмазы различных размеров: 20–30 nm (бензол), 10–15 nm (толуол), 5–10 nm (этанол–анилин) [10]. Бензол обладал наилучшим соотношением углерода и водорода, но это вещество повышенного класса опасности и работать с ним в условиях вуза оказалось проблематично. Преимуществом толуола было наличие помимо ароматического кольца дополнительных метильных групп, что обеспечивало больше структурных элементов (затравок) для алмазной кристаллической решетки и тем самым больший выход синтезируемых наночастиц. Наименьшие по размеру наноалмазы были получены из смеси этанол–анилин,

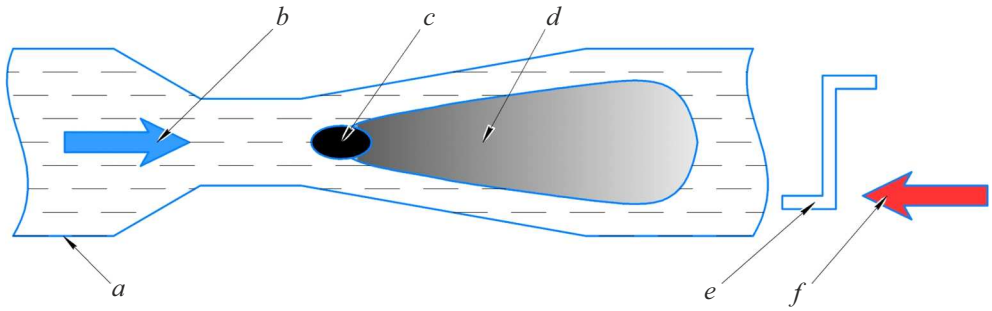

Рис. 1. Схема работы сопла при создании кавитации. *a* — профилированное сопло, *b* — направление потока, *c* — вставка, *d* — кавитационный факел, *e* — перепад давления, *f* — направление гидроудара.

Таблица 1. Термодинамические свойства рабочих жидкостей

Рабочая жидкость	P_{cr}, bar	T_{cr}, K	ρ_{cr}, kg/m^3	M, g/mol	γ	ρ, kg/m^3	c, m/s
Вода	221.2	374.12	317.8	18	1.325	998.2	1497 (c_2)
ИПС	49	235	271	60	1.103	785	1247 (c_1)

Примечание. P_{cr}, T_{cr}, ρ_{cr} — физические величины критической точки: давление, температура, плотность соответственно; M — молярная масса; γ — показатель адиабаты; $\rho(c)$ — плотность (скорость звука) среды при обычных условиях.

что указывало на механизм формирования зародышей алмазной фазы из молекулярных фрагментов, а не из пара атомарного углерода.

К сожалению, малая экспериментальная ГД-установка, созданная в МГТУ им. Н.Э. Баумана, имела ряд серьезных недостатков: проведение экспериментов требовало аттестованного помещения для взрывных работ, использовались токсичные и канцерогенные углеводородные жидкости, не было возможности использовать непрерывный цикл синтеза. Для дальнейших исследований механизма ГД-нуклеации требовались более детальные и точные эксперименты, сочетающие теоретическое и численное моделирование. Это привело к разработке в ГЕОХИ РАН под руководством академика Э.М. Галимова новой модифицированной установки кавитационного синтеза наноалмазов (УКНА), в которой был применен метод гидроудара по кавитационным пузырькам в циркулирующем потоке жидкости. Для этого потребовалось добиться непрерывного цикла и обеспечить скачок внешнего давления, достаточный для адиабатического коллапса кавитационных пузырьков. Принципиальная схема установки УКНА и детальное описание ее работы представлены в работе [11].

Рабочие режимы установки были рассмотрены с помощью ГД-модели в ПО ANSYS, где такие технические параметры, как мощность перекачивающего насоса, диаметры труб, скорость потока и размеры сужения, были оптимально подобраны, и получен патент [12]. Ключевым узлом УКНА является профилированное сопло, где с помощью регулируемой вставки достигается устойчивый кавитационный факел, который подвергается гидроудару (рис. 1). Для его создания используется высокоскоростной запирающий клапан с пневмоприводом, позволяющий за доли секунды полностью перекрыть поток жидкости, двигающийся со скоростью ~ 6 m/s. Это обеспечивает значительный скачок внешнего давления (до 15 bar), известный из работ академика Н.Е. Жуковского как гидроудар [13].

Предварительно мы промоделировали сжатие одиночного пузырька, содержащего смесь водяного пара и пара какой-либо одной углеродсодержащей жидкости: этанола, ацетонитрила или изопропилового спирта (ИПС), детали представлены в работе [14]. Они были выбраны из-за их хорошей растворимости в воде и слабой токсичности, причем при расчетах варьировались их концентрация, температура и минимальная необходимая величина гидроудара для формирования ударной волны. Наиболее оптимальные условия возникали при использовании 3 % раствора ИПС, где ударная волна в пузырьке начинала формироваться уже при гидроударе в 10 bar. В итоге именно эта рабочая смесь была выбрана для дальнейших экспериментов. Расчетные термодинамические данные по этому раствору приведены в табл. 1.

Начальное состояние пара в пузырьке определяется его радиусом и составом смеси, в которой концентрация растворенного вещества превышает концентрацию в жидкости за счет большей летучести. Для газовой смеси в пузырьке полное давление в начальный момент p_0 равно сумме давлений компонентов пара, а с другой стороны, согласно закону Рауля, оно равно сумме давлений насыщенных паров с соответствующими весами:

$$p_0 = (\nu_1 + \nu_2) R_u T_0 / V_0$$

или

$$p_0 = \nu_1 p_{s1}(t_0)/(\nu_1 + \nu_2) + \nu_2 p_{s2}(t_0)/(\nu_1 + \nu_2), \qquad (1)$$

где ν_1 и ν_2 — количества молей паров воды и ИПС в пузырьке, $p_{s1}(t_0)$ и $p_{s2}(t_0)$ — давление насыщенных паров воды и растворенного вещества при температуре t_0 (в °C), V_0 — начальный объем пузырька, T_0 — температура жидкости (в градусах Кельвина), R_u — универсальная газовая постоянная.

В наших расчетах используется математическая модель, в которой жидкость предполагается слабосжимаемой, а пар с однородным распределением термодинамических параметров испытывает адиабатическое сжатие от гидравлического удара со скачком давления $-\Delta P$. Изменение радиуса пузырька R со временем $-R' = \partial R/\partial t$ описывается уравнением Рэлея–Плессета

$$(1 - R'/c)RR'' + 3/2(1 - R'/3c)(R')^2 = (1 - R'/c)(p - \Delta P)/\rho + R/c(p' - \Delta P')/\rho, \quad (2)$$

где p — давление газовой смеси в пузырьке, ρ — плотность рабочей жидкости (смесь воды и ИПС), c — скорость звука в растворе с концентрацией ИПС a,

$$c = 1/[a/c_1 + (1 - a)/c_2]. \quad (3)$$

Давление смеси паров в пузырьке описывается модифицированным уравнением состояния Ван-дер-Ваальса для каждого компонента с использованием данных, приведенных в табл. 1.

Расчеты проводятся согласно методике [15], где критерием возникновения ударной волны в пузырьке является выполнение условия

$$\min \Delta R_s/R < 1, \quad (4)$$

где ΔR_s — расстояние от межфазной границы (стенка пузырька) до места возникновения в пузырьке ударной волны (точки пересечения характеристик, описывающих распространение возмущения от поверхности пузырька). Если $\Delta R_s < R$, ударная волна успевает возникнуть в пузырьке в ходе его коллапса. В противном случае образования ударной волны не будет. Величина ΔR_s определяется с помощью выражения

$$\Delta R_s = -(1 - R'/c_v)c_v^2/kR'', \qquad k = 1 + \rho_v c_v'/c_v, \quad (5)$$

где ρ_v — плотность газовой смеси в пузырьке вблизи стенки, скорость звука $c_v = \sqrt{\gamma_v p/\rho_v}$, а c_v' — частная производная от скорости звука по плотности при постоянной энтропии. Показатель адиабаты смеси газов в пузырьке γ_v определяется выражением

$$\gamma_v = 1 + (\nu_1 + \nu_2)/[\nu_1/(\gamma_1 - 1) + \nu_2/(\gamma_2 - 1)]. \quad (6)$$

Формулы (4) и (5) справедливы в плоской задаче, однако, как показано в [15] с помощью сравнения с расчетами на основе полной гидродинамической модели, условие (4) может применяться и для сферического случая кавитационного пузырька при его схлопывании.

Условие (4) перестает выполняться при уменьшении скачка внешнего давления или увеличении температуры жидкости. Необходимо отметить, что в случае начала формирования ударной волны в пузырьке дальнейший расчет на основе нульмерной модели (без полного рассмотрения уравнений газовой динамики) не имеет смысла. Были проведены расчеты процессов при коллапсе пузырька в смеси воды и ИПС согласно [14] при температуре 20 °C и внешнем давлении 10 и 15 bar, где получено изменение параметра $\Delta R_s/R$ в ходе сжатия пузырька в зависимости от его радиуса. Показано, что этот параметр принимает наименьшее значение незадолго до остановки сжатия, что происходит в момент максимального ускорения стенки пузырька в сторону сжатия, т.е величины $-R''$. При скачке внешнего давления $\Delta P = 10$ bar система достигает пограничного режима $\Delta R_s/R \sim 1$, а при увеличении гидроудара до $\Delta P = 15$ bar в пузырьке проходит ударная волна и начинается формирование наноалмазов вместо наночастиц графита.

Для синтеза композитных пачек графита мы использовали пограничный режим с величиной гидроудара $\Delta P = 10$ bar, чтобы избежать фазового перехода. На рис. 2 и 3 показаны некоторые типы наночастиц (НЧ) углерода, получившиеся в ходе эксперимента. Весь полученный материал был исследован на просвечивающем электронном микроскопе JEM100CX11 в ИФТТ РАН А.С. Ароним.

На рис. 4 приведены электронные микрофотографии кавитационных НЧ в темнопольном изображении. Для анализа их структуры были использованы известные данные параметров кристаллических решеток графита и алмаза (табл. 2).

Экспериментально определенное межплоскостное расстояние (111) для алмаза частицы типа 1 увеличено и составляет 2.10–2.13 Å. Значения остальных межплоскостных расстояний хорошо совпадают с табличными (в пределах точности метода). Возможно, что как раз между плоскостями (111) имеются внедренные примеси (это расстояние превышает табличные значения). В темнопольных изображениях светятся большие области, наблюдается полосчатый контраст. Возможно следующее объяснение особенностей структуры НЧ исходя из экспериментальных данных.

— Частица типа 1 (условно „алмазная“) состоит из слоев нанометровой толщины с размером в плоскости в сотни нанометров (соответствует светлым областям на темнопольном изображении). Слои наложены друг на друга и развернуты относительно друг друга. Полосчатый контраст — контраст муара (фазовый контраст) — свидетельствует о развороте слоев. Электронограмма частицы 1 имеет выраженные признаки текстуры: вытянутость колец и их раздвоение. Данный факт также свидетельствует о сложной слоистой структуре НЧ, причем слои не согласованы в единую кристаллическую решетку, в результате чего отражения на электронограмме как от мелкозернистого объекта.

— Частица типа 2 (условно „графеновая“) обладает принципиально схожей структурой. Только кроме слоев

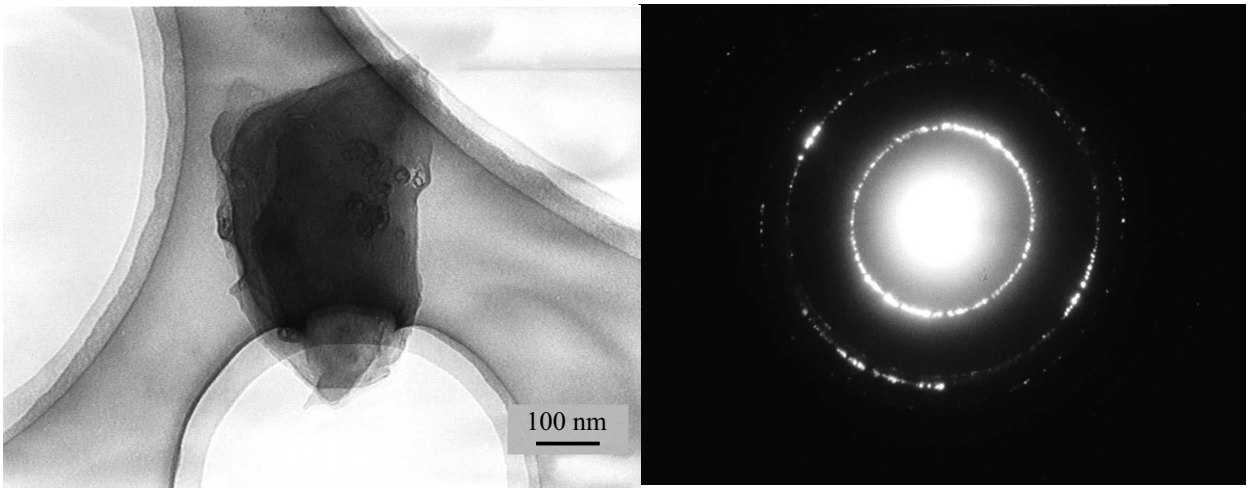

Рис. 2. Изображение и электронограмма частицы углерода (тип 1).

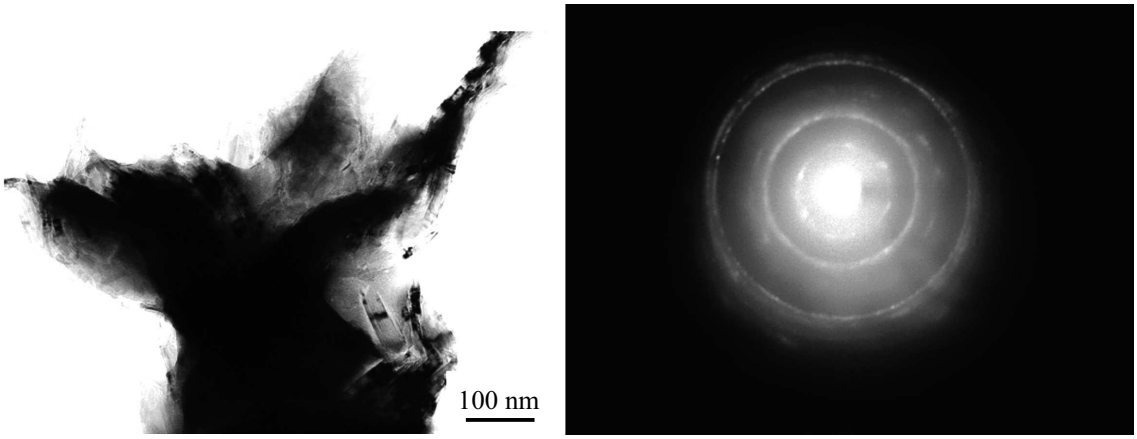

Рис. 3. Изображение и электронограмма частицы углерода (тип 2).

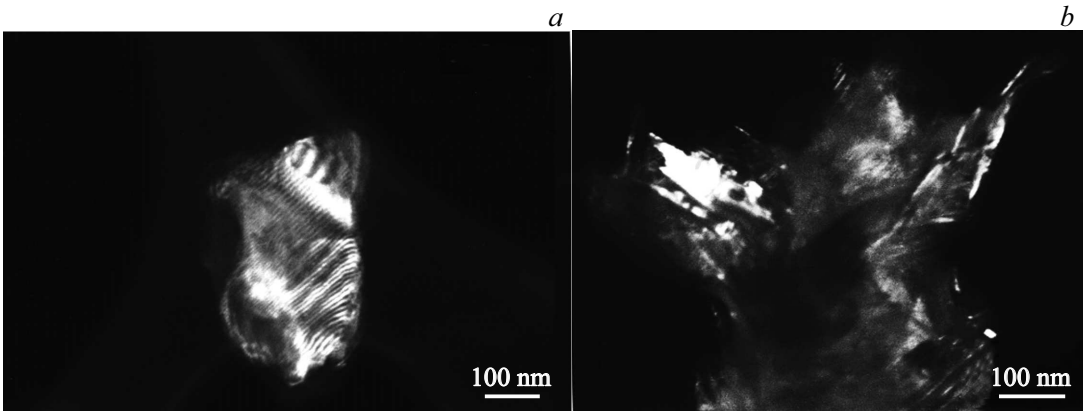

Рис. 4. Темнопольные изображения частиц углерода: в рефлексах алмаза (a) и графита (b).

алмаза есть и слои графита. Слои графита или частицы графита дают внутреннее и еще три кольца на электронограмме, а также рефлексы на ней (рис. 3 и 4). Присутствуют также точечные рефлексы от графита.

Таким образом, проведено первое экспериментальное исследование воздействия гидроудара, пограничного по величине, на кавитированную смесь воды и изопропилового спирта. Качественно продемонстрировано обра-

Таблица 2. Межплоскостные расстояния НЧ, рассчитанные по результатам обработки электронограмм [16]

Стандарт				УКНА ГЕОХИ РАН			
				Кавитационные наночастицы углерода, $H_2O + C_3H_8O$			
				НЧ типа 1		НЧ типа 2	
Индексы Миллера (решетка алмаза, $Fd3m$)	Межплоскостное расстояние d, Å (решетка алмаза)	Индексы Миллера, (решетка графита $P6_3/mmc$)	Межплоскостное расстояние d, Å (решетка графита)	d, Å (эксперимент)	Фаза	d, Å (эксперимент)	Фаза
111	2.06	002	3.38	2.13	а	3.40	г
220	1.261	100	2.12	1.26	а	2.06	а
311	1.075	101	2.02	1.08	а	1.69	г
400	0.889	004	1.69			1.25	а
331	0.818	110	1.227	0.82	а	1.17	г
422	0.725	112	1.150	0.73	а		

Примечание. а — алмаз, г — графит.

зование сложных по фазовому составу соединений и агломератов наночастиц углерода, в том числе в виде композитов, имеющих в своем составе графеновые и алмазные слои.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A.K. Geim, A.H. MacDonald, Phys. Today, **60**, 35 (2007). DOI: 10.1063/1.2774096
[2] L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K.S. Novoselov, A.K. Geim, Science, **320** (5874), 356 (2008). DOI: 10.1126/science.1154663
[3] A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nat. Mater., **6**, 183 (2007). DOI: 10.1038/nmat1849
[4] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Kang, R.B. Kaner, Nano Lett., **7**, 3394 (2007). DOI: 10.1021/nl0717715
[5] A. Kunznetsova, I. Popova, J. Yates, M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, R.E. Smalley, H.H. Hwu, J.J. Chen, J. Am. Chem. Soc., **123**, 10699 (2001). DOI: 10.1021/ja011021b
[6] D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Nat. Nanotechnol., **3**, 101 (2008). DOI: 10.1038/nnano.2007.451
[7] С.А. Воропаев, Н.В. Душенко, А.Ю. Днестровский, А.В. Кривенко, Геохимия, **66** (11), 1008 (2021). DOI: 10.31857/S001675252111011X [S.A. Voropaev, N.V. Dushenko, A.Yu. Dnestrovskiy, A.P. Krivenko, Geochem. Int., **59** (11), 1052 (2021). DOI: 10.1134/S0016702921110112].
[8] E.M. Galimov, Nature, **243**, 389 (1973). DOI: 10.1038/243389a0
[9] Э.М. Галимов, А.М. Кудин, В.Н. Скоробогатский, В.Г. Плотниченко, О.Л. Бондарев, Б.Г. Зарубин, В.В. Страздовский, А.С. Аронин, А.В. Фисенко, И.В. Быков, А.Ю. Баринов, ДАН, **395** (2), 187 (2004). [É.M. Galimov, A.M. Kudin, V.N. Skorobogatskii, V.G. Plotnichenko, O.L. Bondarev, B.G. Zarubin, V.V. Strazdovskii, A.S. Aronin, A.V. Fisenko, I.V. Bykov, A.Yu. Barinov, Dokl. Phys., **49**, 150 (2004). DOI: 10.1134/1.1710678].
[10] С.А. Воропаев, А.Ю. Днестровский, В.Н. Скоробогатский, А.С. Аронин, В.М. Шкинев, О.Л. Бондарев, В.В. Страздовский, А.А. Елисеев, Е.А. Зевакин, Е.А. Пономарева, Э.М. Галимов, ДАН, **440** (3), 326 (2011). [S.A. Voropaev, A.Yu. Dnestrovskii, V.N. Skorobogatskii, A.S. Aronin, V.M. Shkinev, O.L. Bondarev, V.V. Strazdovskii, A.A. Eliseev, E.A. Zevakin, E.A. Ponomareva, E.M. Galimov, Dokl. Phys., **56** (9), 463 (2011). DOI: 10.1134/S1028335811090126].
[11] Н.В. Душенко, С.А. Воропаев, Е.А. Пономарева, А.Ю. Днестровский, В.М. Шкинев, А.С. Аронин, Э.М. Галимов, Изв. вузов. Химия и хим. технология, **59** (9), 80 (2016).
[12] С.А. Воропаев, Н.В. Душенко, *Способ получения ультрадисперсных алмазов и установка для его осуществления*, патент RU 2784236C1 (заявл. 28.09.2021; опубл. 23.11.2022).
[13] Н.Е Жуковский, *О гидравлическом ударе в водопроводных трубах* (Изд-во Моск. ун-та, М., 1898).
[14] А.Ю. Днестровский, С.А. Воропаев, Н.В. Душенко, С.Г. Наймушин, Э.М. Галимов, ДАН, **490** (1), 24 (2020). DOI: 10.31857/S2686740020010125 [A.Yu. Dnestrovskij, S.A. Voropaev, N.V. Dushenko, S.G. Naimushin, E.M. Galimov, Dokl. Phys., **65** (1), 8 (2020). DOI: 10.1134/S1028335820010097].
[15] Р.И. Нигматулин, А.А. Аганин, Д.Ю. Топорков, М.А. Ильгамов, ДАН, **458** (3), 282 (2014). DOI: 10.7868/S0869565214270115 [R.I. Nigmatulin, A.A. Aganin, D.Yu. Toporkov, M.A. Il'gamov, Dokl. Phys., **59** (9), 431 (2014). DOI: 10.1134/S1028335814090109].
[16] Б.К. Вайнштейн, А.А. Чернов, Л.А. Шувалов, *Современная кристаллография. Структура кристаллов* (Наука, М., 1979).