

04;05;12

Физические аспекты формирования различных аллотропных форм наноразмерного углерода в процессе электровзрыва

© Н.И. Кускова,¹ А.Д. Рудь,² В.Ю. Бакларь,¹ Л.И. Иващук²

¹ Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
54018 Николаев, Украина
e-mail: defr@iippt.com.ua

² Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
03680 Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 3 августа 2009 г. В окончательной редакции 30 декабря 2009 г.)

Показано, что фазовый состав углеродных наноматериалов, получаемых при электровзрыве графитных цилиндрических проводников, зависит от удельной введенной энергии, скорости нарастания и плотности тока, а также от теплофизических свойств закалочных сред. Применение электровзрывного метода позволяет получать фуллерены, нанотрубки и наноалмазы.

Введение

Прогнозирование результата воздействия импульсов тока на вещество является важной научно-технической проблемой, решение которой может быть направлено на исследование условий и разработку новых методов синтеза наноматериалов.

Физические методы получения наноматериалов — электродуговой, лазерный, детонационный, электронные пучки, каталитический пиролиз и др. — основаны на испарении и конденсации веществ. Применение указанных методов для синтеза углеродных наноматериалов (УНМ) — фуллеренов, нанотрубок, нанографита, наноалмаза и др. — позволяет получать только один, реже два конкретных класса аллотропных модификаций наноуглерода [1,2].

Применение электронных пучков, электродуги и лазерного испарения не обеспечивает равномерного воздействия потока энергии на весь объем материала. Основные недостатки электродугового и лазерного методов получения фуллеренов связаны с трудоемкостью, многостадийностью и малым выходом фуллеренов, поэтому совершенствование методов синтеза фуллеренов остается актуальным направлением [3].

Получение наноалмазов детонационным методом [4] является наукоемкой технологией утилизации боеприпасов и позволяет вернуть значительную часть средств, затраченных на их создание. Однако взрывные технологии имеют ряд существенных недостатков, главные из которых — обеспечение соответствующей дорогостоящей инфраструктурой и необходимость создания специальных условий для использования взрывчатых веществ. По этим причинам разработка „невзрывных“ технологий синтеза наноалмазных материалов имеет важное прикладное и фундаментальное значение [5].

Электровзрыв как процесс быстрого превращения энергии электрического поля во внутреннюю энергию вещества проводников по своим удельным характеристикам является одним из мощнейших источников импульсного воздействия на материалы. Нагрев графитового

проводника мощным импульсом тока приводит к ряду фазовых превращений углерода (сублимация или плавление и испарение). Существенная нестационарность процесса связана с быстрым изменением электрических характеристик и фазовыми превращениями графита, однако существуют однородные режимы электровзрыва, при которых до начала испарения величины температуры, тока, плотности и электрической проводимости в каждый момент времени одинаковы по радиусу проводника [6].

Электровзрывной метод позволяет получать весь спектр УНМ [7,8]. Проведенные экспериментальные исследования электровзрыва графитовых проводников и фазового состава продуктов электровзрыва показали, что существует корреляция между величинами удельных введенной в проводник энергии w и энергии сублимации графита w_s ($w_s = 59.7 \text{ MJ/kg}$ [9]) [8]. При низкоэнергетических режимах электровзрыва ($w < w_s$) УНМ содержат фуллереноподобные кластеры ($10 < w < 20 \text{ MJ/kg}$) и нанотрубки ($8 < w < 10 \text{ MJ/kg}$), а при высокоэнергетических ($w > 60 \text{ MJ/kg}$) — алмазную фазу [7,8]. Однако использование только энергетических характеристик электровзрыва графитовых проводников недостаточно для получения новых углеродных наноструктур в процессе электровзрыва, поскольку для этого также требуется создание в веществе экстремальных условий (давление, температура) и соблюдение определенных условий синтеза и закалки для каждой из углеродных фаз [6].

Целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное исследование условий синтеза различных аллотропных модификаций углерода в процессе электровзрыва графитовых проводников.

Теоретический анализ

Первой стадией получения фуллеренов и нанотрубок в процессе электровзрыва является разрушение вследствие омического нагрева слоистой структуры графитового проводника на отдельные графеновые слои,

которые могут содержать различные дефекты, в том числе и оборванные ковалентные связи между атомами углерода. Это впоследствии приводит к образованию пентагональных циклов в структуре графенового листа, необходимых для его свертывания в фуллереноподобные образования. Поэтому введенная в проводник удельная энергия w должна быть в несколько раз меньше энергии сублимации графита w_s . Условия частичной сублимации графита на графеновые слои и кластеры, с точки зрения термодинамического состояния углерода, достигаются при низкоэнергетических режимах нагрева проводника ($P < 10^7$ Па, $T < 5 \cdot 10^3$ К (dP/dT)₁ < $2 \cdot 10^3$ Па/К).

На второй стадии электровзрыва в быстро расширяющейся парогазовой полости при давлении $P \approx 1$ кПа и температуре $T \approx 2000$ К, в зависимости от размера кластера (чем больше w , тем меньше размер), происходит сборка разных кластеров в молекулу фуллерена или сворачивание графитовых слоев в нанотрубку.

Получение алмаза при высокоэнергетических режимах электровзрыва также связано с двумя стадиями. Первая стадия — быстрое сжатие графита за счет пинч-эффекта, плавление центральной части проводника и образование жидкого углерода ($P > 10^{10}$ Па, $T > 500$ К, (dP/dT)₂ > $2 \cdot 10^6$ Па/К) [6]. Введенная в проводник энергия должна быть больше энергии плавления. На второй стадии при быстром остывании (закалке) происходит кристаллизация жидкого углерода в алмаз.

Приведенные ограничения (сверху и снизу) для скорости изменения давления dP/dT позволяют найти зависимость фазового состава получаемых УНМ от скорости нарастания и плотности тока в проводнике.

При однородном нагреве твердого цилиндрического проводника мощным импульсом тока скорости изменения максимального давления P (на оси проводника) и температуры T можно определить из следующих выражений [6]:

$$\frac{\partial P}{\partial t} \approx \frac{1}{2} a^2 \mu j \frac{\partial j}{\partial t} = \frac{\mu}{2\pi} j \frac{dI}{dt}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} \approx \frac{j^2}{\sigma \rho c}, \quad (2)$$

где t — время; a — радиус проводника; μ — магнитная проницаемость; I — ток; $j = I/\pi a^2$ — плотность тока; σ — удельная электрическая проводимость; ρ — плотность; c — удельная теплоемкость.

Из выражений (1) и (2) получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\mu \sigma \rho c}{2\pi j} \frac{dI}{dt}. \quad (3)$$

Исходя из приведенных условий синтеза новых углеродных фаз (P , T) и выражения (3) получим необходимые для синтеза алмаза (4) и фуллеренов (5) соотношения между плотностью и скоростью нарастания тока:

$$j < k_1 \sigma \rho c \mu \frac{dI}{dt}, \quad (4)$$

$$j > k_2 \sigma \rho c \mu \frac{dI}{dt}, \quad (5)$$

где

$$k_{1,2} = \left[2\pi \left(\frac{dP}{dT} \right)_{1,2} \right]^{-1}.$$

Так как синтез алмазной фазы из графита обусловлен высоким давлением, то, как видно из (4), определяющую роль играет скорость нарастания тока в проводнике, тогда как с ростом плотности тока (в тонких проводниках) увеличивается интенсивность конкурирующего процесса — нагрева проводника, приводящего при низком давлении к сублимации графита.

Подставив в (4) и (5) значения для графита, получим следующие условия синтеза:

$$\text{алмаза} — j < k_3 \left(\frac{dI}{dt} \right), \quad \text{где } k_3 \approx 0.1 \text{ s/m}^2; \quad (6)$$

$$\text{фуллеренов} — j > k_4 \left(\frac{dI}{dt} \right), \quad \text{где } k_4 \approx 10^2 \text{ s/m}^2. \quad (7)$$

Из выражений (6) и (7) можно получить также приближенные соотношения между радиусом проводника a и электрическими параметрами (емкостью конденсаторной батареи C и индуктивностью L). Используя выражение для временной зависимости тока

$$I \approx U_0 \sqrt{C/L} \sin(t/\sqrt{LC}),$$

которое выполняется до начала фазового перехода, можно найти как j , так и

$$dI/dt = (U_0/L) \cos(t/\sqrt{LC}),$$

а также их отношение

$$\frac{j}{dI/dt} = \frac{\sqrt{LC}}{\pi a^2} \operatorname{tg} \frac{t}{\sqrt{LC}}, \quad (8)$$

имеющие такую же размерность, как коэффициенты k_3 и k_4 .

Так как режимы электровзрыва для реализации структурно-фазовых превращений углерода выбраны такими, что плавление или сублимация начинаются при $t/\sqrt{LC} \approx \pi/4$, то значение $\operatorname{tg}(t/\sqrt{LC}) \approx 1$. Тогда имеют место условия синтеза

$$\text{алмаза} — \sqrt{LC} < k_3 \pi a^2, \quad (9)$$

$$\text{фуллеренов} — \sqrt{LC} > k_4 \pi a^2, \quad (10)$$

аналогичные неравенствам (6) и (7) и позволяющие выбрать проводник необходимого диаметра, не прибегая к осциллографированию процесса электровзрыва.

Результаты экспериментальных исследований

Интервалы значений скорости нарастания и плотности тока, удовлетворяющие неравенствам (6) и (7), а также известные величины удельных запасаемых энергий позволили рассчитать для оптимальных размеров графитовых проводников режимы электровзрыва, в процессе которых могут быть получены фуллерены и нааноалмазы. Реализация этих режимов позволила получить и исследовать УНМ. Диагностику электровзрыва осуществляли путем осциллографирования токов I и напряжений U . Получены характерные осциллограммы для режимов электровзрыва, при которых происходят сублимация графитового проводника и пробой газа после паузы тока (рис. 1, *a*) или плавление центральной части проводника и пробой поверхностного испарившегося слоя (рис. 1, *b*). Величины скорости нарастания dI/dt и плотности тока j оценивали в момент фазовых переходов (плавление или сублимация), когда ток достигает максимального значения (первый максимум тока).

Результат исследования масс-спектрального состава порошков, полученных электровзрывным методом в этаноле при скорости нарастания и плотности тока, найденных из осциллограмм тока (рис. 1, *a*) — $dI/dt = 10^9$ A/s,

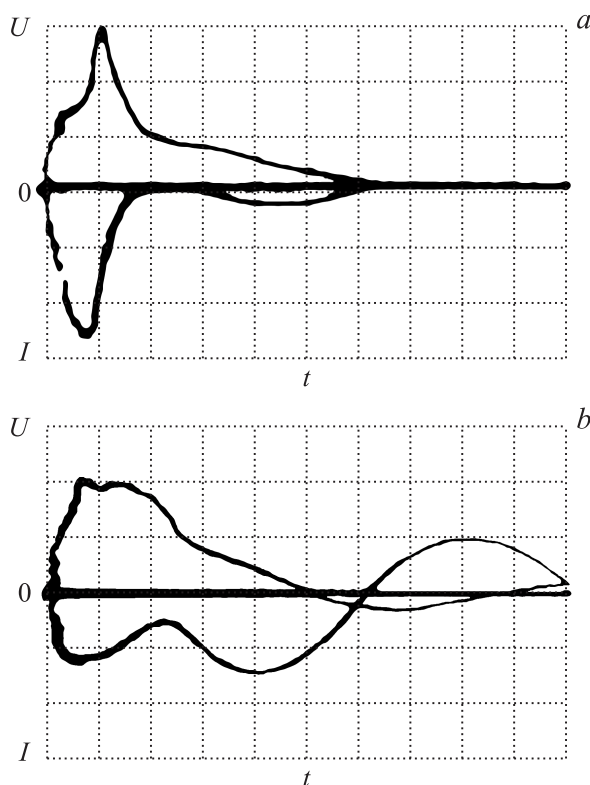


Рис. 1. Осциллограммы тока и напряжения для разных режимов электровзрыва графитовых проводников: *a* — $U_0 = 30.5$ kV, $a = 0.15$ mm; $m_i = 10$ μ s/point, $m_u = 10$ kV/point, $m_i = 10.8$ kA/point; *b* — $U_0 = 45$ kV, $a = 1$ mm; $m_i = 0.2$ μ s/point, $m_u = 10$ kV/point, $m_i = 8.7$ kA/point.

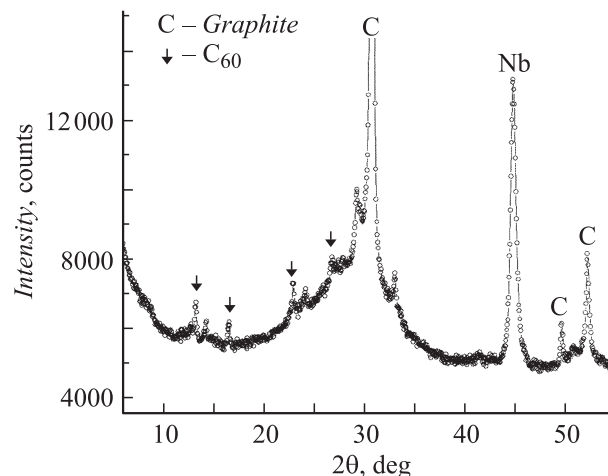


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы продуктов взрыва графита в этаноле. $\text{Cu } K\alpha$ -излучение, Nb — подложка, $w = 20$ MJ/kg.

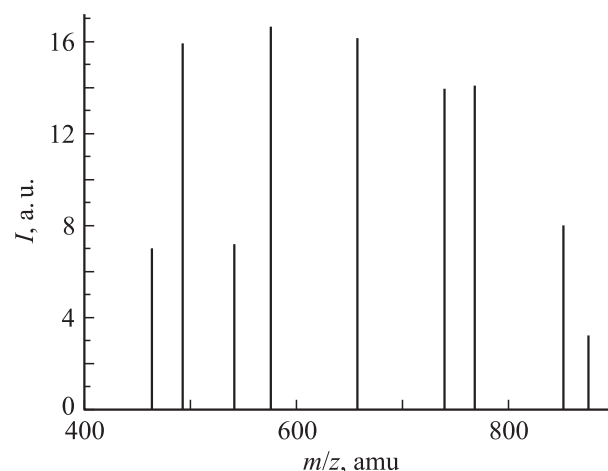


Рис. 3. Масс-спектр продуктов электровзрыва графита в толуоле при температуре эмиттера 463 K.

$j = 5 \cdot 10^{11}$ A/m², удовлетворяющих неравенству (7) (микросекундный режим), показал наличие в них фуллеренов C_{60} .

На рис. 2 приведен фрагмент дифрактограммы полученных УНМ, свидетельствующий о том, что они представляют собой фуллереносодержащую сажу. Позиции дифракционных максимумов близки позициям, свойственным для смеси полимеризованных фуллеритов C_{60} (PDF № 49-1721) и C_{70} (PDF № 50-1364), подвергнутых воздействию высоких температур и давлений [7].

Показано, что в процессе электровзрывной обработки графита при $dI/dt \approx 10^9$ A/s, $j = 5 \cdot 10^6$ A/m² (миллисекундный режим) в ароматических углеводородах можно синтезировать также высшие фуллерены. На рис. 3 приведен характерный масс-спектр продуктов электровзрыва графита в толуоле при температуре эмиттера 463 K.

В продуктах электровзрывного синтеза присутствуют кластеры углерода как с малыми, так и с большими массовыми числами, характерными для высших фуллеренов, причем более летучими оказались кластеры с малыми массовыми числами. При увеличении температуры эмиттера испаряются кластеры с большими массовыми числами. Так, например, кластеры с массами, близкими к характерной для фуллерена C_{70} , присутствуют в масс-спектрах лишь при температуре эмиттера больше 743 К [7]. Таким образом, синтез фуллеренов возможен при соблюдении условия (7) как в микро-, так и в миллисекундном режимах электровзрыва.

Экспериментально показано, что синтез алмазоподобной фазы происходит в процессе электровзрыва графита (рис. 1, *b*) при плотности тока $j \approx 10^9$ А/м² и скорости нарастания тока $dI/dt \approx 10^{10}$ А/с, удовлетворяющих условию (6).

На рис. 4 представлена дифрактограмма продуктов электровзрыва графитовых проводников в гексане при высокоэнергетических режимах. Из рис. 4 хорошо видно, что наряду с дифракционными пиками, свойственными высокодисперсному графиту (пространственная группа $R63/mmc$), присутствуют дифракционные максимумы, принадлежащие кубическому алмазу (пространственная группа $Fd3m$).

Данные структурных исследований хорошо согласуются с результатами анализа ИК спектров УНМ (для сравнения получен также спектр синтетических ультрадисперсных алмазов) (рис. 5). Полоса при 3413 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям групп воды $\nu(\text{OH})$, физически адсорбированной на поверхности. Области 2967 и 2925 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям $(-\text{CH})$ -групп, в которых углерод находится в состоянии sp^3 -гибридизации, свойственной алмазу. Об этом же свидетельствуют полосы 1046 , 1091 и 1251 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{C})$, которые определяются на-

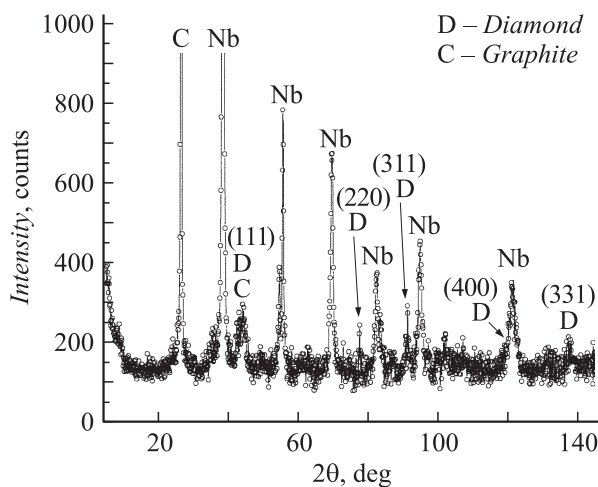


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы продуктов электровзрыва, $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение, Nb — подложка, $w = 100$ MJ/kg.

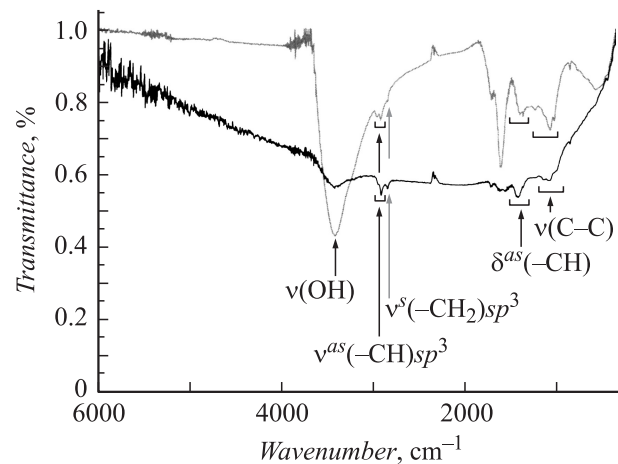


Рис. 5. Инфракрасные спектры синтетических ультрадисперсных алмазов (тонкая кривая) и углеродных материалов, полученных электровзрывным методом (жирная кривая).

личием sp^3 -гибридизированных связей. Полосы 1416 и 1384 cm^{-1} возникают за счет деформационных колебаний связей $\delta(\text{C}-\text{H})$.

Таким образом, реализация режимов электровзрыва, для которых имеет место выполнение полученных соотношений (6) и (7) между скоростью роста и плотностью тока, обеспечивает синтез алмазной и фуллереновой фаз, что подтверждено экспериментальными данными.

Для исследования условий закалки алмазной фазы углерода в качестве закалочных сред применяли три разные диэлектрические жидкости (керосин, гексан и этанол). На основании анализа дифрактограмм углеродных материалов, полученных при одинаковых режимах электровзрыва, энергиях и размерах графитовых проводников, установлено, что из перечисленных жидкостей только гексан, имеющий наибольшую теплоемкость, обеспечивает необходимые для закалки алмазной фазы условия. Кроме того, установлено, что необходима прерывистая закалка продуктов электровзрыва — сначала в жидкости, затем в воздухе, что достигается при использовании тонкостенной одноразовой оболочки, заполненной гексаном.

На рис. 6, *a* представлена электронограмма продуктов электровзрыва графитовых проводников в тонкостенной емкости, заполненной гексаном, при высокоэнергетическом режиме. Хорошо видно, что наряду с дифракционными пиками, свойственными высокодисперсному графиту (пространственная группа $R63/mmc$), присутствуют дифракционные максимумы, принадлежащие кубическому алмазу (пространственная группа $Fd3m$). Причем приведенная микродифракционная картина характерна для монокристаллического зерна кубической алмазной фазы.

Несоблюдение условий, необходимых для закалки, приводит к обратному фазовому превращению ал-

маз → графит. В этом случае основная составляющая образца (ее содержание по объему не менее 90%) — это дисперсные частицы графита пластинчатой формы (диапазон размеров частиц от 5 до 15 nm), находящиеся главным образом в форме рыхлых хлопьевидных образований (рис. 6, *b*).

В случае электровзрыва графитовых проводников с введенной удельной энергией $20 < w < 60 \text{ MJ/kg}$ фазовый состав продуктов синтеза представляет смесь графита и гексагональной модификации алмаза (лонсдейлита, пространственная группа $R\bar{6}3m$) или их смеси с кубической модификацией алмаза.

Для получения углеродных нанотрубок был реализован микросекундный режим электровзрыва графитовых проводников в гексане при $dI/dt = 3 \cdot 10^9 \text{ A/s}$, $j = 5 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$. Дифракционные максимумы полученного порошка несколько сдвинуты относительно максимумов, свойственных графиту. Обращает на себя внимание факт сложного внутреннего строения отдельных нанотрубок и их иерархической организации в продуктах электровзрыва (рис. 7, *a*), т. е. отдельные углеродные нанотрубки собраны в жгуты (до 10 нанотрубок), диаметр которых достигает 20 nm, а длина 5 μm . Кроме того, как видно из рис. 7, *b*, в порошке присутствуют фрагменты графеновых листов.

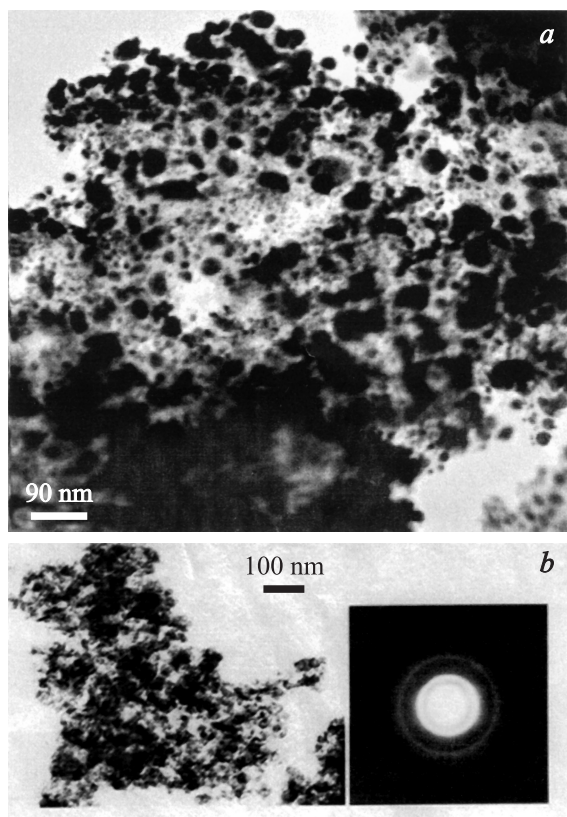


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения и данные по микродифракции продуктов электровзрыва графитового проводника: *a* — в оболочке, *b* — в разрядной камере.

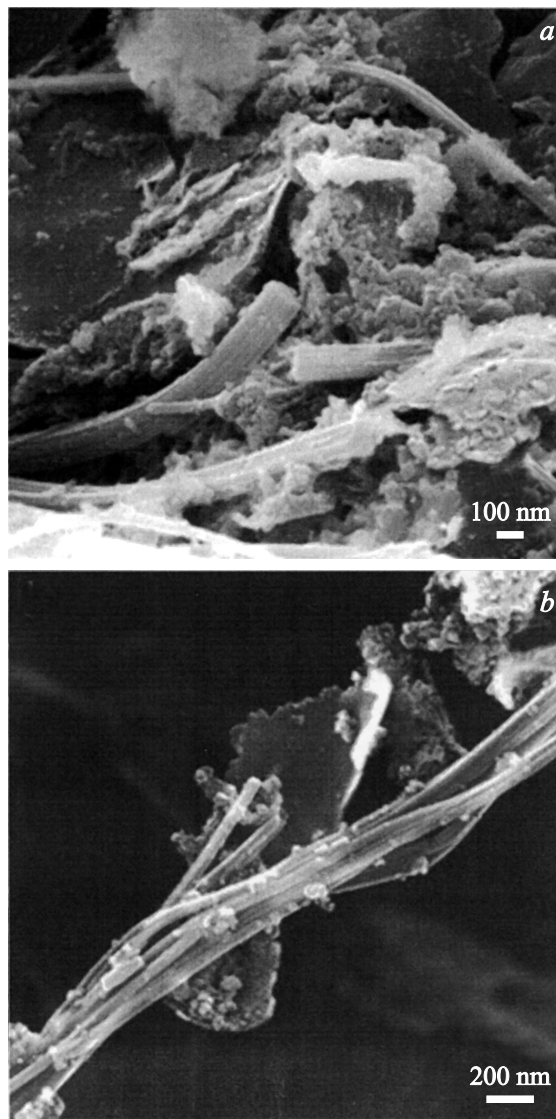


Рис. 7. Электронные изображения продуктов электровзрыва: *a* — иерархические пучки нанотрубок, *b* — скопление отдельных нанотрубок.

Заключение

Теоретически получены соотношения между скоростью роста и плотностью тока, а также между радиусом проводника и электрическими параметрами цепи (емкость и индуктивность), определяющие условия синтеза фуллеренов и наноалмаза в процессе электровзрыва цилиндрических графитовых проводников.

Экспериментально подтверждено, что фазовый состав углеродных наноматериалов, синтезированных электровзрывным методом, зависит от введенной удельной энергии, скорости нарастания и плотности тока, а также от теплофизических свойств закалочной среды.

Использование этанола в процессе электровзрывной обработки графита позволяет получать фуллерены и

нанотрубки, толуола — нанотрубки и высшие фуллерены, гексана — алмазоподобные частицы, нанотрубки и чешуйчатый графит.

Работа выполнена при частичной поддержке STCU (проект № 4951) и ГФФИ Украины (проект Ф29.2/015).

Список литературы

- [1] *Иванова В.С., Фолманис Г.Э.* // *Металлургия машиностроения.* 2007. № 1. С. 2–10.
- [2] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // *УФН.* 1995. Т. 165. № 9. С. 977–985.
- [3] *Ходорковский М.А.* // *ЖТФ.* 2005. Т. 75. Вып. 10. С. 51–54.
- [4] *Долматов В.Ю., Веретенникова М.В., Марчуков В.А., Суцев В.Г.* // *ФТТ.* 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 596–600.
- [5] *Яфаров Р.К.* // *ЖТФ.* 2007. Т. 77. Вып. 1. С. 79–84.
- [6] *Кускова Н.И.* // *Письма в ЖТФ.* 2005. Т. 31. Вып. 17. С. 28–34.
- [7] *Rud A.D., Perekos A.E., Ogenko V.M.* // *J. Non-Crystalline Solids.* 2007. Vol. 353. P. 3550–3654.
- [8] *Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.Н.* и др. // *Металлофизика и новейшие технологии.* 2008. Т. 30. № 6. С. 833–847.
- [9] *Pierson O.H.* *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications.* Park Ride, New Jersey. USA: Noes Publications, 2003. 419 p.