

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 536.425:539.89

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ИЗ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

© 2008 г. **Б. П. Толочко***, **А. П. Чернышев***,^{***}, **К. А. Тен****, **Э. Р. Прууэл****,
И. Л. Жогин*, **П. И. Зубков****, **Н. З. Ляхов***, **Л. А. Лукьянчиков****, **М. А. Шеромов******

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630128 Новосибирск, ул. академика Кутателадзе 18

**Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН,
630090 Новосибирск, просп. академика Лаврентьева 15

***Новосибирский государственный технический университет,
630092 Новосибирск, просп. Карла Маркса 20

****Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,
630090 Новосибирск, просп. академика Лаврентьева, 11

Поступила в редакцию 25.10.2006 г.;
в окончательном варианте – 13.06.2007 г.

Ранее нами было показано, что при ударно-волновом воздействии на карбоксилаты металлов образуются наночастицы алмаза и наночастицы металлов (Ag, Bi, Co, Fe, Pb) с характерным размером около 30–200 Å. Наночастицы металлов покрыты слоем аморфного углерода толщиной до 20 Å. В настоящей работе предлагается физико-химическая модель образования алмазных и металлических наночастиц из карбоксилатов металлов при ударно-волновом воздействии. Энергия, выделяющаяся при детонации внутри прекурсора, меньше, чем в области, не занятой стеаратами. Характерное время выравнивания температуры оценивается величиной $\sim 10^{-3}$ с, что в $\sim 10^3$ раз больше, чем характерное время реакции. Ввиду адиабатичности протекающих процессов, характерная температура “частицы” будет меньше температуры окружающей среды. В рамках предлагаемой модели принято, что рост металлических кластеров должен происходить по диффузионному механизму, т.е. “строительный материал” доставляется путем диффузии. Расчет, использующий полученные нами ранее экспериментальные данные по времени протекания реакции и среднему размеру металлических частиц, показал, что диффузионные свойства среды, в которой образуются металлические наночастицы, близки к жидкому состоянию вещества. В условиях детонации температура и давление существенно превосходят аналогичные параметры при экспериментах по термодеструкции карбоксилатов металлов. Малое время существования реакционной смеси компенсируется высокой подвижностью и концентрацией реагентов.

PACS: 62.50+p,81.10.Jt

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] нами было показано, что при воздействии ударной волны (УВ) на стеараты металлов возможно образование наночастиц металлов, представляющих собой ультрадисперсные частицы, состоящие из металлического ядра и углеродной оболочки. Характерный размер наночастиц, полученных из стеарата серебра, (AgSt) около 30–200 Å. Они покрыты слоем аморфного углерода толщиной до 20 Å. Обнаружено возрастание проводимости во время воздействия ударной волны в карбоксилатах на два порядка. Установлено наличие электронной проводимости. Аналогичные результаты получены нами при воздействии УВ на стеараты висмута, кобальта, железа и свинца. Ударно-волновое воздействие (УВВ) на стеарат цинка привело к образованию ультрадисперсного оксида цинка (ZnO). Наряду с наноча-

стицами металлов образуются наночастицы алмаза. Для эффективной организации детонационного синтеза наночастиц необходима модель физико-химических процессов, протекающих в реакционной зоне. Целью настоящей работы является разработка физико-химической модели детонационного синтеза наночастиц из карбоксилатов металлов.

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 [2]. В процессе очагового разложения ВВ формируется низкотемпературная неидеальная плазма [3]. 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 [2]. При $\tau \approx 100 \text{ нс}$ по формуле (1) получаем для характерного расстояния между ГТ оценку $\delta \sim 10^{-7} \text{ м}$. В прессованных ВВ со средним размером частиц 10–100 мкм достигается высокая степень перемешивания ПД из-за локальных перепадов давления и температуры, вызывающих массивное движение вещества: микротурбулентное движение и вынужденную диффузию [4, 5].

Характер ударно-волнового воздействия зависит от степени дисперсности и химического состава. Если средний 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 может образоваться очаг горения. 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. Следует отметить, что энергия, выделяющаяся при детонации внут-

ри включения второго типа меньше, чем в области, занятой матричным ВВ.

Для получения металлических наночастиц в работе [1] мы использовали прессованную смесь ВВ и стеарата металла (MSt). Так для получения наночастиц серебра использовался прессованный заряд ВВ, состоящего из 82% тэна и 18% стеарата серебра (90% тэна и 10% стеарата висмута для получения наночастиц Bi). Заряд располагался внутри ледяного цилиндрического блока. После измельчения частицы MSt имеют характерный размер $\delta_p > 10 \text{ мкм}$. 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” MSt (по крайней мере, в течение характерного времени формирования продуктов реакции) имеют химический состав, отличающийся от остальной части ВВ большим содержанием углерода. Кроме того, при разложении стеаратов образуются свободные атомы, кластеры и наночастицы металлов, которые могут проявлять каталитические свойства. Поэтому и химические реакции, протекающие внутри таких частиц после воздействия ударной волны, имеют свои особенности.

Нагревание частиц стеаратов происходит как за счет теплообмена с окружающей средой, так и за счет сжатия при УВВ. Следует отметить, что энергия, выделяющаяся при детонации внутри частицы, меньше, чем в области, не занятой частицами стеаратов. Ввиду адиабатичности протекающих при УВВ процессов, характерная температура “частицы” будет меньше температуры окружающей среды. Действительно, характерное время выравнивания температуры (при $\delta_p \approx 10 \text{ мкм}$) оценивается как

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

Вычисления по формуле (4) дают $\tau_{\text{eq}} \sim 10^{-3} \text{ с}$, что в $\sim 10^3$ раз больше, чем характерное время формирования реакционной смеси $\tau_r \sim 10^{-6} \text{ с}$. Поэтому сначала частицы прекурсора нагреваются при ударно-волновом сжатии (первые 0.2–0.5 мкс). Для оценки температуры стеаратов цинка и серебра, достигаемой при УВВ, была использована методика, развитая в работах [6, 7].

Температура рассчитывалась по уравнению:

$$C_v \frac{dT}{du} = u - (c_0 + au^2) \left(u - \frac{C_v \Gamma_0 T}{D} \right) / D, \quad (5)$$

здесь ударная адиабата представлена в виде

$$D = c_0 + bu - au^2, \quad (6)$$

где D – скорость фронта ударной волны; u – массовая скорость; C_v – удельная теплоемкость; Γ_0 –

коэффициент Грюнайзена при начальных условиях; V – удельный объем; T – абсолютная температура, c_0 , b и a – постоянные коэффициенты из работы [6]. Было принято, что $\Gamma/V = \text{const}$. Проведенные по формуле (5) расчеты показали, что при давлении 34 ГПа, характерном для ПД тэна, температуры стеаратов цинка и серебра составляют 1800 и 2300 К соответственно. Рассчитанные температуры стеаратов существенно ниже температуры ПД тэна в плоскости Чепмена–Жуге, составляющей около 4200 К.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

При прохождении детонационной волны происходит повышение температуры стеарата и его частичное термическое разложение. При повышении давления p понижается термодинамический стимул осуществления реакций, протекающих с увеличением объема:

$$\Delta G(T, p) = \Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T) + \int_{p^\circ}^p \Delta V(T, p) dp. \quad (7)$$

Здесь ΔV – изменение объема термодинамической системы:

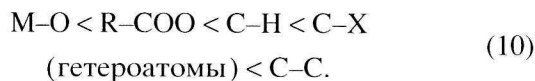
$$\Delta V(T, p) = \sum_i \nu_i V_i(T, p), \quad (8)$$

где ν_i , V_i – стехиометрические коэффициенты химических реакций, протекающих в реакционном объеме, и парциальные молярные объемы компонентов соответственно, ΔG – изменение энергии Гиббса, ΔS° и ΔH° – изменение энтропии и энтальпии при нормальном давлении. В рамках теории активированного комплекса нетрудно показать, что и скорость пиролиза при неизменной концентрации реагентов с увеличением давления уменьшается. Действительно, молярный объем активированного комплекса V^\ddagger больше молярного объема исходного реагента V . Это приводит к уменьшению константы скорости химической реакции k в соответствии с формулой:

$$k = \text{const} - \frac{p\Delta V^\ddagger}{RT}, \quad (9)$$

где $\Delta V^\ddagger = V^\ddagger - V$, R – универсальная газовая постоянная. Поскольку термический распад сопровождается увеличением энтропии, то в соответствии с соотношением (7) увеличение температуры может компенсировать влияние давления. Однако, как было показано выше, сжимаемость стеаратов невелика, поэтому увеличение температуры тоже невелико. И, следовательно, нагрева прекурсора за счет работы сжатия будет недостаточно для термического распада стеаратов под сверхвысоким да-

влением. Значительно больше энергии выделяется при затекании вещества прекурсора в поры и другие дефекты под действием внешнего давления, в результате чего образуются ГТ. В отличие от ВВ, в которых вокруг ГТ образуется зона горения, в стеаратах в ГТ и вокруг них происходит наиболее полный термический распад. Время воздействия высокого давления составляет примерно 0.5 мкс, поэтому интенсивный термический распад стеаратов металлов начинается после прохождения детонационной волны и, в основном, протекает в волне разгрузки. Распад любых жирных карбоксилатов металлов определяется прочностью связей в молекуле, которая увеличивается в ряду [8]:



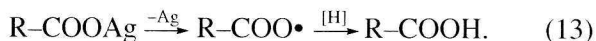
Первые три типа связей разрываются достаточно легко. Разрыв последних двух типов связей затруднен. Разрыва связей C-C внутри углеводородного радикала обычно вообще не происходит, поэтому при пиролизе жирных карбоксилатов металлов образуется свободный углерод. Первичным актом распада карбоксилатов является разрыв связи M-O (металл – кислород). Далее протекают вторичные реакции, однотипные для любых карбоксилатов. Основной тип таких реакций – первичное декарбоксилирование с разрывом связи R-COO и отщеплением диоксида углерода:



или

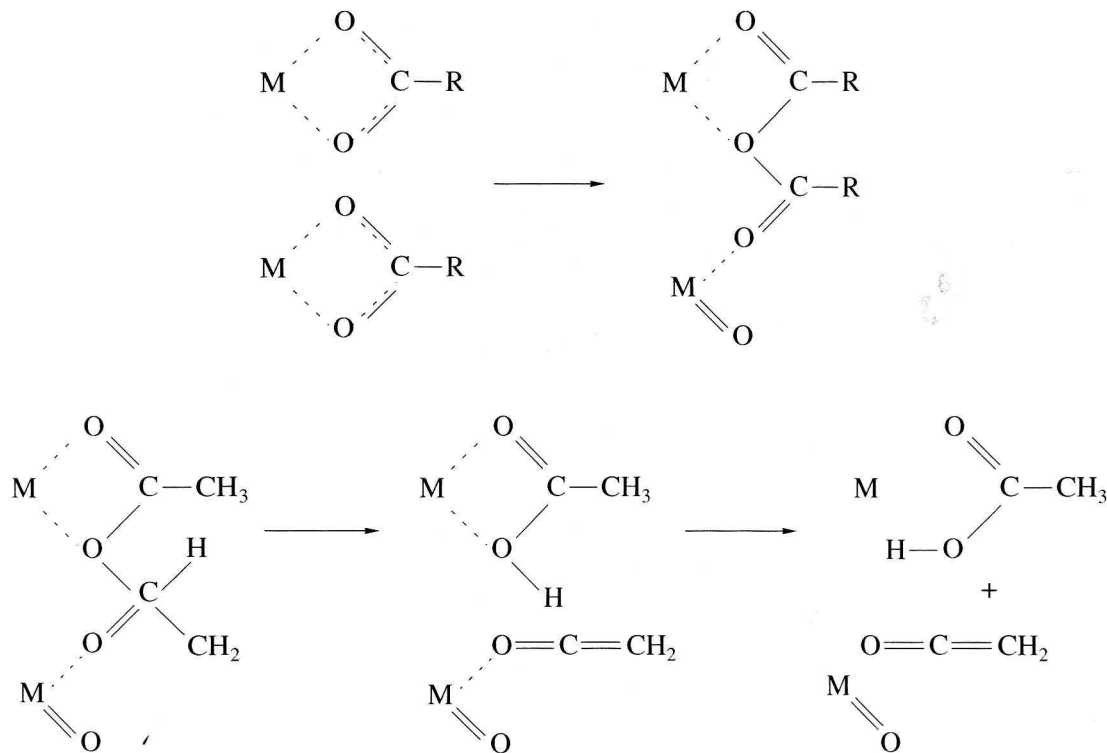


Молекула карбоксилата может распадаться и через образование соответствующей карбоновой кислоты:



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. В соответствии с другим основным каналом термического распада стеаратов сначала образуется ангидрид соответствующей кислоты. Для этого случая начальная стадия термического разложения представлена схемой на рисунке [8].

Последняя схема распада карбоксилатов предполагает образование оксидов металлов. Однако в работе [9] было показано, что при термическом расходе стеаратов серебра оксиды металла не образуются. Аналогично в [10] получено, что при термическом разложении карбоксилатов меди происходит восстановление катиона до Cu^0 . В то же время при термическом расходе карбоксилатов Ni образуются на-



Начальная стадия пиролиза карбоксилатов металлов.

ночастицы никеля, карбиды и оксиды [11]. Поэтому естественно предположить, что наличие или отсутствие оксидов металлов в продуктах термолитического разложения стеаратов обусловлено степенью сродства к кислороду соответствующего катиона. При детонационном синтезе наночастиц металлов из карбоксилатов нами использовались ВВ с отрицательным кислородным балансом, в продуктах взрыва содержался свободный углерод, т.е. образование наночастиц металлов происходило в восстановительной среде, не способствующей образованию оксидов. Важнейшим типом реакций при разложении карбоксилатов является перенос свободных радикалов. Многие вторичные реакции сопровождаются переносом протонов с углерода на кислород. Этому способствует высокая каталитическая активность образующихся металлов (и их оксидов). Имеют место и гидролитические процессы. В условиях детонации температура и давление существенно превосходят аналогичные параметры при экспериментах по термолитическому разложению карбоксилатов металлов. Однако можно предположить, что последовательность разрушения связей при детонационном синтезе будет соответствовать ряду (10). Малое время существования реакционной смеси компенсируется высокой подвижностью и концентрацией реагентов. В ходе физико-химических процессов происходит коалесценция металлических кластеров. Нормализованное распределение металлических

частиц по размерам, устанавливающееся в процессе коалесценции [11], имеет вид логнормального распределения. Рост металлических кластеров должен происходить по диффузионному механизму, т.е. "строительный материал" доставляется путем диффузии.

В работе [1] нами было показано, что характерный размер частиц серебра $x = 70 \text{ \AA}$, имеет место логнормальное распределение наночастиц по размерам, а время формирования наночастиц $\tau_r \approx 0.5 \text{ мкс}$. Оценим порядок величины коэффициента диффузии D по формуле Эйнштейна:

$$D \sim \frac{\langle x^2 \rangle}{\tau_r} \sim 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (14)$$

Это значение близко к значению коэффициента диффузии в жидкости $D_{\text{liq}} \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, в то время как в твердых телах вблизи температуры плавления $D_{\text{sol}} \sim 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. Таким образом, диффузионные свойства среды, в которой образуются металлические частицы, близки к диффузионным свойствам жидкого состояния вещества.

Известно [12], что присутствие СО тормозит коалесценцию наночастиц металлов, являющихся катализаторами реакции разложения СО:



Это обусловлено образованием на поверхности частиц пленки углерода, причем углерод на-

капливается на поверхности катализатора, постепенно понижая его активность до нуля. На общее количество молекул адсорбированного оксида углерода, на соотношение форм и прочность их связи с поверхностью влияют заполненность $4d$ -орбитали металла, а также дисперсность металлических частиц и температура, при которой протекает адсорбция [13]. Другим источником углерода на поверхности кластеров являются олефины. Олефины склонны к полимеризации с последующим образованием сажи и графита. Естественными центрами полимеризации являются металлические кластеры, которые в результате покрываются слоем сажи и графита. Образование наночастиц определяется конкуренцией двух одновременно протекающих процессов: 1) роста наночастиц, 2) конденсации углерода на поверхности наночастиц. Охлаждение продуктов взрыва осуществлялось с помощью льда. Некоторые металлы (напр., Zn и Co) при повышенных температурах разлагают воду, образуя оксиды. Этому препятствует слой углерода, образовавшийся на поверхности наночастицы в процессе детонационного синтеза.

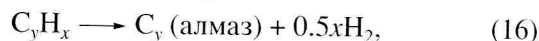
Возможной причиной образования ZnO из Zn(St)₂ является следующий механизм. При разгрузке давление уменьшается быстрее, чем температура, поэтому у карбоксилатов металлов, имеющих низкую температуру кипения, при некоторой температуре давление в волне Тэйлора становится равным давлению насыщенного пара металла. Дальнейшее понижение давления приводит к разрушению металлических кластеров, т.е. их “кипению”. Температура кипения (при нормальном давлении) серебра 2485 К, висмута 1837 К, цинка 1180 К. Поэтому получить наночастицы цинка из ZnSt₂ не удастся из-за их испарения. Происходит взаимодействие паров воды с парами цинка, что приводит к образованию ультрадисперсного оксида цинка. Следует отметить, что температура “кипения” кластеров должна отличаться от температуры кипения жидкого металла в аналогичных условиях вследствие размерных эффектов и сложного состава реакционной смеси.

При УВВ (процесс активации) происходит разрушение молекул стеаратов металлов по реакциям (11) – (13). Одновременно растет 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 (11)). Процесс активации длится 0.1–0.5 мкс (характерное время воздействия детонационной волны), затем начинают преобладать процессы рекомбинации заряженных частиц и электропроводность уменьшается. За время активации частица стеарата металла превращается в реакционную смесь сложного химического состава. Основные хими-

ческие превращения происходят в последующие 0.5–1 мкс, пока сохраняется высокая плотность реакционной смеси.

ОБРАЗОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ

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. Поэтому образование зародышей алмазной фазы затруднено. Для ускорения образования алмазной фазы на поверхность подложки наносят “затравочный” слой алмазов, или наносят царапины другими алмазами (или используют аналогичные методики). При использовании метода CVD осуществляется химический синтез алмазов по схеме (см. напр., [14]):



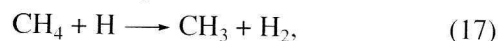
здесь C_yH_x – свободные радикалы, y и x – целые коэффициенты, принимающие значения 1, 2 и 0–3 соответственно. Для стационарной плазмы, т.е. плазмы с установившимся составом в проточном реакторе, определяющую роль играет атомарный водород:

1. Хотя объемная часть алмаза содержит только межатомные связи с sp^3 -гибридизацией, на поверхности есть свободные связи, которые могут образовывать с соседними атомами связи с sp^2 -гибридизацией, что ведет к графитизации поверхности алмаза. Поэтому необходим механизм, исключающий возникновение соединений с sp^2 -гибридизацией. В методе CVD свободные связи удаляют с поверхности путем заполнения атомарным водородом. Присоединяясь к свободной связи, атомарный водород поддерживает sp^3 -гибридизацию, что делает алмазную решетку устойчивой. В процессе алмазного роста, некоторые из этих атомов водорода замещаются на углеводородные радикалы.

2. Атомарный водород, как известно, присоединяется к углероду с sp^2 -гибридизованными связями во много раз быстрее, чем к sp^3 -гибридизованному углероду. Таким образом, атомы H служат, чтобы удалить обратно в газовую фазу любые графитообразующие группы, которые могут сформироваться на поверхности.

3. Атомарный водород эффективно разбивает длинноцепочечные углеводороды на меньшие части. Это предотвращает рост полимеров или больших кольцевых структур в газовой фазе, которые могли бы, в конечном счете, попасть на растущую поверхность и подавить алмазный рост.

4. Водород, взаимодействуя с нейтральными молекулами, например с метаном:

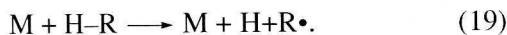


приводит к образованию свободных радикалов, обеспечивающих рост алмазных частиц.

Как правило, основную роль в формировании алмазных пленок из реакционной смеси играет метильный радикал (CH_3). 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 объединения с соседними группами 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 из карбоксилатов является необходимость построения химического процесса, поддерживающего sp^3 -гибридизацию. В рамках настоящей модели принято, что при детонационном синтезе алмазов атомарный водород играет ту же роль, что и в методе CVD. Отличие заключается в том, во-первых, что ударно-волновой синтез проводится при высоких давлениях и температурах в области существования стабильной алмазной фазы. Поэтому зарождение новой фазы происходит самопроизвольно за доли микросекунды. Во-вторых, в реакции (16) участвуют углеводородные соединения, как с короткими, так и с длинными метиленовыми цепями. Процесс формирования алмазных частиц протекает внутри прекурсора после УВВ вокруг ГТ. По мере понижения давления и температуры образование алмазных частиц сменяется обычным пиролизом. При детонационном синтезе катализаторы должны либо сами поддерживать sp^3 -гибридизацию, либо ускорять процесс образования соединений, выполняющих эту функцию. Например, металлы М при высоких температурах могут ускорять процесс образования атомарного водорода Н:



или



Поэтому каталитические свойства в детонационном синтезе алмазов наряду с переходными металлами могут проявлять такие металлы, как Вi и другие гидридообразующие непереходные металлы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Таким образом, разработанная физико-химическая модель позволяет объяснить основные закономерности образования металлических наночастиц и ультрадисперсных алмазов из карбоксилатов металлов при ударно-волновом воздействии. В рамках настоящей модели показано, что форми-

рование наночастиц металлов и алмаза происходит за плоскостью Чепмена–Жуге в волне разгрузки, т.е. после воздействия ударной волны. “Частицы” стеаратов металлов следует рассматривать как отдельные включения в ВВ, которые подвергаются УВВ. Эти включения в течение характерного времени формирования продуктов реакции являются теплоизолированными термодинамическими подсистемами, имеющими химический состав, отличающийся от остальной части ВВ большим содержанием углерода. В процессе термического разложения карбоксилатов образуются атомы, кластеры и наночастицы металлов, которые могут проявлять каталитические свойства. Диффузионные свойства среды, в которой образуются металлические частицы, ближе к диффузионным свойствам жидкого состояния вещества, чем твердого или газообразного состояний. Рассчитанные температуры стеаратов существенно ниже температуры ПД тэна в плоскости Чепмена–Жуге. Для формирования металлических наночастиц за характерное время τ , необходима высокая плотность вещества при высокой подвижности металлосодержащих соединений, из которых формируются наночастицы. Высокая подвижность в плотном веществе (плотность ВВ около $1.6 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$) обеспечивается высокой температурой реакционной смеси. Разложение карбоксилатов носит очаговый характер. Очагами разложения являются ГТ, образующиеся при УВВ на частицы прекурсора. В рамках предложенной модели принято, что последовательность разрушения связей при разложении карбоксилатов соответствует ряду (10). В ходе физико-химических процессов происходит коалесценция металлических кластеров. Образование наночастиц металлов определяется конкуренцией двух одновременно протекающих процессов: 1) роста наночастиц, 2) конденсации углерода на поверхности наночастиц. Углеродная оболочка предохраняет наночастицы металлов от последующего окисления. При УВВ на стеарат цинка понижение давления в волне разгрузки приводит к разрушению наночастиц цинка, т.е. их “кипению”. Последующее окисление приводит к образованию ультрадисперсного оксида цинка.

Одновременно с формированием наночастиц металлов в процессе разложения прекурсора происходит образование наночастиц алмаза. Образование алмаза протекает, как и в методе CVD, по радикальному механизму. Поскольку наночастицы алмаза и наночастицы металлов образуются одновременно, то атомы, кластеры и сами наночастицы могут оказывать каталитическое воздействие на процесс образования наноалмазов. Причем каталитические свойства наряду с переходными металлами могут проявлять и такие металлы, как Вi и другие гидридообразующие непереходные металлы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анчаров А.И., Аульченко В.М., Гольденберг Б.Г. и др. 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. Физика взрыва Т. 1 / Под ред. Л.П. Орленко. М.: Физматлит, 2004. 832 с.
3. Гилев С.Д., Трубачев А.М. Высокая электропроводность продуктов детонации тротила // ЖТФ. 2001. Т.71. № 9. С. 123–127.
4. Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. № 3. С. 123–125.
5. Бацанов С.С. Особенности твердофазных реакций, инициированных ударными волнами // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 2. С. 128–132.
6. Афанасенков А.Н., Богомолов В.М., Воскобойников И.М. Обобщенная ударная адиабата конденсированных веществ // ПМТФ. 1969. № 4. С. 137–141.
7. Воскобойников И.М. Ударно-волновое сжатие карбонильных соединений // Физика горения и взрыва. 2003. № 6. С. 119–126.
8. Матвеев Ю.С., Кучин А.В. Метод получения сложных эфиров высших жирных кислот при термолизе алкоксицилатов алюминия // Химия растительного сырья. 2001. Т. 5. № 2. С. 21–29.
9. Андреев В.М., Бурлева Л.П., Болдырев В.В., Михайлов Ю.И. Свойства и термическое разложение карбоксилатов серебра // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. № 4. Вып. 2. С. 58–63.
10. Розенберг А.С., Степанов В.П. Термический распад карбоксилатов переходных металлов. Сообщение 3. Состав продуктов разложения и каналы превращения безводного формиата меди (II) // Изв. Академии наук. Сер. химическая. 1996. № 6. С. 1406–1412.
11. Granqvist C.G., Buhrman R.A. Ultrafine metal particles // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 2200–2219.
12. Суздаев И.П. Нанокластеры и нанокластерные системы // Вестник РФФИ. 1999. № 1. С. 24–31.
13. Ланидус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах // Российский химический журн. 2000. Т. 54. № 1. С. 43–57.
14. May P.W., Harvey J.N., Smith J.A., Mankelevich Yu. A. Re-evaluation of the mechanism of ultrananocrystalline diamond deposition from Ar/CH₄/H₂ gas mixtures // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 104907–1 – 104907–11.