
НАУЧНЫЕ ДИСКУССИИ

УДК 620.22(082):629.78.546.74

DOI: 10.15372/KhUR20160516

Теоретическое обоснование условий работы физико-химического наноробота в производстве наноалмазов и других углеродсодержащих наноконпозитовР. А. БУЯНОВ¹, В. Н. ПАРМОН^{1,2}¹*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия*²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия**E-mail: buyanov@catalysis.ru*

(Поступила 20.06.16)

Аннотация

Дисперсные частицы металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) обладают рядом специфических физических и химических свойств (функций), способных в условиях, далеких от равновесия, вступать во взаимодействие с окружающей средой. Частицы в таком активном состоянии названы полифункциональными наноразмерными системами (ПНС) [1]. В случаях, когда возникают условия для протекания многостадийной технологии, ПНС автоматически выбирает термодинамически предпочтительную последовательность стадий технологии и играет роль физико-химического наноробота (ФХНР), управляющего нанотехнологией. В предлагаемой статье в качестве демонстрационной модели взята наночастица никеля в роли ФХНР, управляющего нанотехнологией производства различных углеродных наноматериалов (УНМ). В согласии с тем, что ПНС обладает набором разных функций, раскрыта ее замечательная способность изменять программу и цели участия в качестве ФХНР. Такая перенастройка позволяет влиять на свойства синтезируемых композиционных материалов. Основное внимание в работе уделено теоретическому анализу условий, при которых ФХНР обретает возможность управлять нанотехнологией производства алмазов.

Ключевые слова: наноробот, синтетические алмазы, разложение углеводородов, нанотехнологии, карбидный цикл, дисперсные металлы подгруппы железа, многостадийная технология

ВВЕДЕНИЕ

“Наноразмерный мир”, в котором мы жили со своими макромасштабными представлениями о нем, отмечает сегодня свое сорокалетие. Он привлек внимание ученых богатейшим содержанием. Познание этого мира открывает заманчивые перспективы и возможности

для создания новых материалов, технологий, систем с уникальными свойствами и т. д. [2]. Освоение этих богатств возможно лишь при научном сопровождении. Сегодня изучение закономерностей и процессов наноразмерного мира стало стратегическим направлением в науке, со своим философским взглядом и своей методологией познания.

В предлагаемой статье на одном примере излагаются результаты анализа возможностей и принципов функционирования нанотехнологий, в основе которых лежат физико-химические процессы. Под такой нанотехнологией мы понимаем организацию многостадийного физико-химического процесса, в котором каждая стадия (функция) полифункциональной наноразмерной системы (ПНС) реализует свой вклад в технологическую последовательность стадий производства какого-либо наноразмерного продукта.

Методология познания наноразмерного мира существенно отличается от традиционной. Она учитывает специфику и тонкую структуру организации изучаемого объекта или явления. В ней рассматривается не суммарный, интегральный, совокупный результат многостадийного процесса, а каждая его стадия. Это позволяет понять вклад и роль каждой стадии на атомно-молекулярном уровне и расширить наши возможности влиять на технологию. Такие знания усиливают предсказательную способность науки и являются вектором научного движения к цели. Без него движение превращается в блуждание. Д. И. Менделеев выразил эту мысль словами: «Лучше держаться такой гипотезы, которая со временем окажется неверной, чем никакой».

Мы обратили внимание на проблему синтеза наноалмазов с точки зрения методологии познания наноразмерного мира. В начале нашей работы возникла гипотеза как альтернатива известным исследованиям последних десятилетий. Почти 50 лет ведутся поисковые работы по созданию технологии синтеза искусственных алмазов, однако обнадеживающей гипотезы так и не появилось. Главное препятствие заключается в том, что модификация алмаза термодинамически устойчива лишь в запредельных условиях. Так, согласно диаграмме состояний углерода, включающей три фазы (алмаз, графит и карбин), зона устойчивости алмаза лежит в области давлений выше 4 ГПа ($>10^4$ атм) и температур свыше 2500 К. Понятно, что такие условия практически не реальны для создания приемлемой технологии. Сегодня работы по синтезу алмазов сосредоточены преимущественно в трех направлениях [3]: 1) при высоких давлениях и температурах, определяе-

мых диаграммой состояния; 2) при низком давлении химическим осаждением из газовой фазы углеводородов на подложку; 3) в условиях взрыва углеродсодержащих веществ (при высоких давлениях и температурах).

ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ ВЫБОРА ГИПОТЕЗЫ

Мы рассматриваем результаты теоретического анализа и философского осмысления гипотезы, касающейся способа синтеза искусственных алмазов при низких давлениях и температурах. Слабая надежда на превращение нашей гипотезы в реальную нанотехнологию основана на том, что методология познания наноразмерного процесса может подсказать новую идею и новые решения проблемы.

Сама гипотеза выстроит научно обоснованную схему нанотехнологии синтеза алмазов из легких углеводородов при атмосферном давлении и низких температурах вызвала сомнения. В течение ряда лет мы изучали процессы образования углеродного наноразмерного материала (УНМ) с различными кристаллографическими и морфологическими характеристиками [1, 4–6]. Такой процесс происходит при разложении легких углеводородов на дисперсных частицах металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni). Этой теме посвящено множество публикаций в зарубежных журналах. Однако традиционная методология познания макроразмерного мира не раскрывала всей структуры и механизма ее действия как единого организма при синтезе УНМ.

Мы обратили внимание на очевидный и, казалось, банальный факт: кристаллы металлов обладают набором химических и физических свойств (функций). Мы изучили их способность взаимодействовать с окружающей средой. Оказалось, что в такой ПНС осуществляется процесс самоорганизации функций в технологическую цепочку стадий. В результате каждая физическая или химическая функция металлической частицы исполняет свою самостоятельную роль в управлении многостадийной технологией [1]. Такие частицы (ФХНР) управляют всей последовательностью стадий, начиная с разложения углеводородов и заканчивая атомно-молекулярной сборкой УНМ.

В методологии познания наноразмерного мира этот способ синтеза УНМ рассматривается как синтез “снизу вверх”, т. е. как сборка надмолекулярных структур из молекул и атомов. В макромире наноматериалы создаются по формуле “сверху вниз” путем диспергирования крупных частиц. Результаты наших работ в совокупности с литературными источниками позволили расшифровать механизм образования УНМ. Он получил название “механизм карбидного цикла” (МКЦ) [1, 4–6]. Дальнейшее изучение МКЦ дало более зрелое философское осмысление этого явления и подробную информацию о каждой стадии этой технологии. Так появился практически первый пример действующей модели ФХНР – нанотехнология синтеза УНМ, которая открыла секреты своей природы. Эта модель стала классической базовой структурой и стимулом для поиска новых подобных систем. Возник вопрос: если ПНС обладает набором функций, способных участвовать в реализации разных технологических операциях, то возможно ли управлять этими функциями? Это позволило бы создавать новые нанотехнологии и наноматериалы на одной и той же базовой ПНС. Идея оказалась продуктивной.

Дальнейшее постадийное рассмотрение нанотехнологии с позиции МКЦ позволило исходить из гипотезы, что синтез ряда материалов, в том числе алмазов, из углеводородов возможен по той же технологии атомно-молекулярной сборки, что и синтез УНМ с графитовой структурой. Проблема в том, как управлять процессом атомно-молекулярной сборки.

Для удобства восприятия теоретического анализа условий, в которых возможен такой синтез, перечислим стадии МКЦ в их технологической последовательности.

Стадия 1. Разложение углеводородов в диапазоне температур 700–1100 К на наиболее каталитически активных гранях дисперсных частиц металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni), в нашем случае – никеля. Такие грани по их функциям названы лобовыми. Разложение происходит через образование неустойчивых поверхностных карбидоподобных соединений с их последующим распадом и выделением атомарного углерода в приповерхностном слое никелевой частицы.

Стадия 2. Растворение атомарного углерода, обладающего высоким химическим потенциалом, в массе никелевой частицы и образование пересыщенного раствора. Теоретически в этом процессе степень пересыщения раствора углерода в металле может расти до тех пор, пока химические потенциалы атомарного углерода на лобовой стороне частицы никеля и в его пересыщенном растворе не сравняются. В реальных условиях процесса величина управляющего параметра – химического потенциала углерода в растворе никеля – растет до критического значения т. е. до предела устойчивости системы в точке бифуркации пересыщенного раствора углерода в никеле. Уровень критического пересыщения раствора зависит от ряда факторов, влияющих на образование зародыша новой фазы. В момент бифуркации химический потенциал углерода в растворе никеля должен превышать потенциал малой первичной затравки новой углеродной фазы [7]. Его предельная величина служит эквивалентом энергии активации (потенциального барьера) образования графитового зародыша критического размера на тыльной стороне ПНС. Так, согласно грубым оценкам, для никеля она составляет примерно 180 кДж/моль, а для железа – 220 кДж/моль [5].

Стадия 3. При достижении предела устойчивости системы в ней происходит бифуркационный переход в новое диссипативное состояние. Атомарный углерод из пересыщенного раствора в частице никеля сбрасывается на ее тыльную сторону и образует зародыш углеродной фазы (УНМ) со структурой, разрешенной термодинамикой.

Стадия 4. Возникает новая диссипативная структура, в которой реализуется непрерывный процесс атомно-молекулярной сборки УНМ. В этом процессе атомы углерода поступают с лобовой стороны к растущей фазе УНМ за счет диффузного массопереноса. На этой стадии происходит главное событие всей системы нанотехнологии. Только здесь постоянно существует значительная концентрация атомарного углерода с высокой реакционной способностью. Благодаря этому в структуре ФХНР только на этой стадии имеются условия для синтеза нанокompозитных углеродных материалов, содержащих гетероатомы.

Стадия 5. Затухание процесса вследствие дезактивации металлических частиц [8].

Знание природы каждой функции (стадии) ПНС позволило целенаправленно управлять их участием в процессе формирования новых нанотехнологий. Оказалось, что МКЦ – это система, которую можно настраивать на разные нанотехнологии. Здесь мы лишь упомянем о них со ссылкой на соответствующие публикации.

Никелевые частицы в роли ПНС стали первым классическим примером ФХНР в нанотехнологии производства УНМ [1, 4–6]. Вторым можно считать обнаруженную недавно новую базовую каталитическую систему для высокоселективных процессов гидрирования ацетилена и бутилена в среде моноолефинов и для ряда других реакций [9–12]. Она представляет собой дисперсную частицу никеля, встроенную в углеродную нить по уже известному МКЦ. Ее грани обладают различными каталитическими свойствами. В зависимости от степени зауглероженности можно блокировать одни грани и оставлять доступными другие. Так, на грани с ориентацией $\langle 110 \rangle$ происходит селективное гидрирование с участием атомарной формы водорода. Реакции полного гидрирования протекают на гранях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ с участием гидридной формы водорода. Таким образом, сам продукт УНМ становится катализатором при определенной степени зауглероживания.

В качестве третьего примера возможностей МКЦ в рамках единой нанотехнологии укажем на разработку способа допирования УНМ азотом с целью получения азотированных структур [13]. Технология основана на эпитаксиальном встраивании атомарного азота в кристаллическую структуру УНМ в процессе ее роста на стадии 4. Так возникла идея создать условия для работы ФХНР, при которых углерод будет формироваться не в графит, а в алмаз.

Сама по себе теоретическая оценка возможности и способа управления той или иной нанотехнологией представляет самостоятельный интерес, как с точки зрения развития методологии познания, так и с позиции рационального подхода к выбору стратегии НИР.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ АЛМАЗОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Проблема состоит в том, чтобы найти технологичный и разрешенный термодинамикой способ и условия синтеза наноразмерных форм алмазов из углеводородов при низких давлениях и температурах. Иными словами, создать весь цикл – от идеи до внедрения. Из множества работ по этой проблеме выделим исследования Б. В. Дерягина [14]. В них синтез осуществлялся в виде алмазной пленки на поверхности кристаллической алмазной затравки, которую помещали в среду, пересыщенную атомарным углеродом, при давлении ~ 1 мм рт. ст. Углерод осаждался и эпитаксиально встраивался в структуру поверхности кристаллической затравки. За несколько часов синтеза масса затравочных кристаллов возросла на несколько десятков процентов.

Следовательно, такой синтез сводится к генерации среды, состоящей из активных атомов углерода, и их встраивания в поверхность затравки.

При всей кажущейся простоте замысла этого метода его реализация на практике проблематична. Одно из препятствий – это создание источника генерации атомарного углерода и условий его эпитаксиальной утилизации.

Постадийное рассмотрение МКЦ убеждает нас в том, что ПНС обладает полным набором функций для организации технологии синтеза наноалмазов. Однако любые динамические системы, будь то человеческое общество или физико-химические процессы, ограничены в своих свободах множеством законов и заблуждений. В нашем случае свобода выбора режима функционирования МКЦ ограничивается термодинамикой. Простые оценки показывают [1, 15], что при каталитическом разложении углеводородов по механизму МКЦ химический потенциал растворенного в металле первичного атомарного углерода вполне достаточен для образования фазы алмаза. Поэтому реальность такого образования должна контролироваться в основном кинетическими факторами.

На третьей стадии синтеза происходит главное событие – рождение зародыша фазы УНМ с генотипом графита. Так происходит

естественное “зачатие” углеродной фазы. Ее строение определяет кристаллическую структуру продукта, образующегося на четвертой стадии атомно-молекулярной сборки. Так методология анализа наноразмерных явлений подсказала единственный способ “обойти” термодинамику. Естественное зачатие зародыша фазы графита на стадии 3 необходимо подменить искусственным чужеродным “зародышем” с генотипом алмаза. Тогда он возьмет на себя эпитаксильное встраивание атомов углерода в свою кристаллографическую структуру “незаконного зародыша”. Имплантация зародыша должна обеспечить его тесную “трофическую” связь с новой средой. Подмена естественного зачатия графитового зародыша имплантацией чужеродного, алмазного зародыша вызовет резкое изменение режима работы на стадиях 2 и 3. Для образования первичной затравки, из которой формируется зародыш фазы графита, эти стадии необходимы. Имплантация чужеродного зародыша не требует преодоления потенциального барьера его зачатия, так как оно состоялось “на стороне”. По этой причине стадии 2 и 3 будут работать в том же диссипативном режиме, что и стадия 4. Говоря образно, проникновение в генетическую программу жизни ПНС инородного зародыша превращает ФХНР в покорного зомби.

Все изложенное кажется логичным и исполнимым. Однако возникает новая проблема: как избежать отторжения импланта? Как срастить ПНС с алмазным зародышем в тесном контакте, не уступающем естественному? Только в этом случае атомы углерода на тыльной стороне ПНС будут эпитаксильно встраиваться в структуру импланта.

Итак, теоретически мы рассмотрели условия, при которых дисперсная частица никеля (ПНС) способна выступать в роли ФХНР, управляющего нанотехнологией синтеза алмазов в условиях низких давлений и температур.

О НЕДОСТАЮЩЕЙ ИНФОРМАЦИИ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ФХНР В РЕЖИМЕ СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗОВ

Приведем примеры научной информации, необходимой для обеспечения заданного ре-

жима работы ФХНР в процессе синтеза алмазов. Главная проблема состоит в том, как создать ПНС, которая представляет собой бинарную структуру, сложенную нанокристаллами никеля, каждый из которых находится в состоянии плотной адгезии с зародышем алмаза. Чем более полно и плотно будет прилипание алмазных зародышей к ПНС никелевой частицы, тем более идентичной будет структура синтезируемого алмаза, образующегося в результате эпитаксильной застройки алмазного зародыша.

Разработка способов изготовления ФХНР, запрограммированных алмазными зародышами, – самостоятельная тема. Однако об одном из них упомянем для лучшего понимания специфики этой задачи. Имеется в виду синтез бинарной поликристаллической структуры путем пропитки наноразмерного порошка алмаза раствором нитрата никеля и последующей сушки, прокалки, восстановления в среде водорода, формирования и спецопераций типа адгезии и метанирования фазы углерода. Адгезия металла к углероду – первая стадия процесса метанирования углерода [16, 17]. Эти спецоперации должны решать две задачи: удаление возможных примесей графита из системы ФХНР и обеспечение полного и плотного слипания алмазных зародышей с ПНС никеля. Все эти, казалось бы, банальные операции из арсенала макроразмерного мира резко усложняются при их осмыслении в нанотехнологиях. Такое адресное удаление углерода может происходить за счет реакции его метанирования атомарным водородом, растворенным в никелевой частице. Следовательно, метанирование – это каталитическая реакция. Условия метанирования углерода зависят от его характеристик [18, 19]. В данном случае важны те различия в характеристиках графита и алмаза, которые определяют скорость их метанирования. Они позволяют проводить селективное метанирование (гидрирование) только графита, не затрагивая алмаз, или одного алмаза при имплантации его зародыша.

Графит и алмаз различаются аллотропными формами. Графит – плоский полимер с sp^2 -гибридизацией валентных электронов. Алмаз – пространственный полимер с sp^3 -гибридизацией электронов. Этого оказалось

достаточным для селективного метанирования графита из системы ФХНР при извлечении из нее синтезированных алмазов.

Выделим еще одну важную особенность углерода. В результате наших работ по изучению МКЦ установлено, что углерод может существовать в широком диапазоне реакционной способности. Самой высокой реакционной способностью он обладает в атомарном состоянии в пересыщенном растворе никелевой частицы на третьей стадии МКЦ. Это состояние атомарного углерода представляет интерес для синтеза композиционных материалов.

В заключение отметим, что при синтезе УНМ с графитовой структурой процесс идет по схеме “снизу вверх” и поэтому обеспечивает наиболее плотное и полное слипание УНМ и ПНС, т. е. адгезию. В случае имплантации алмазного зародыша процесс идет по схеме “сверху вниз” с большими трудностями.

Приведем еще лишь несколько примеров информации, без которой эти “банальные” операции стали бы сложной проблемой:

1. Существуют диапазоны размеров ПНС, в пределах которых способен работать МКЦ. За пределами этих размеров ПНС дезактивируется. Для частиц Ni и Co он составляет 3–220 нм [4, 20, 21].

2. Для дисперсных частиц Fe, Co, Ni (ПНС) имеется критическая температура $T_{кр}$. При разложении на них углеводородов (МКЦ, стадия 1) при $T < T_{кр}$ происходят фазовые превращения: металлы переходят в карбиды. Поэтому МКЦ работает только при $T > T_{кр}$. Для Fe $T_{кр} = 940–1023$ К, для Co < 573 К, для Ni – 673 К [4]. Такие фазовые переходы зависят от соотношения энергий активации разложения E_p и энергии образования E_o карбидов в условиях протекания МКЦ.

3. Существует и вопрос с трагическим подтекстом: “быть или не быть” вообще в таких условиях эпитактильному порядку атомно-молекулярной сборки наноалмазов? По крайней мере, как зависит ее роль от характеристик алмазного зародыша?

Это лишь примеры тех многочисленных операций и приемов, которые потребуются привлечь для создания нанотехнологии и удовлетворительной работы ФХНР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ доступной научной информации и результатов собственных работ позволил нам сделать вывод о том, что дисперсные частицы металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) обладают рядом специфических физических и химических свойств (функций) и способных в условиях, далеких от равновесия, взаимодействовать с окружающей средой. Частицы в таком активном состоянии названы полифункциональными наноразмерными системами (ПНС).

В тех случаях, когда в окружающей среде возникают условия для протекания многостадийной технологии, ПНС автоматически выбирает кинетически предпочтительную последовательность стадий нанотехнологии и играет роль физико-химического наноробота (ФХНР), управляющего нанотехнологией. В качестве демонстрационной модели рассмотрена наночастица никеля в роли ФХНР, управляющего рядом нанотехнологий.

Проведен теоретический анализ условий, при которых ФХНР обретает возможность управлять нанотехнологиями производства разных продуктов. Такая возможность объясняется высокой реакционной способностью атомарного углерода на третьей стадии МКЦ.

Основное внимание уделено поиску условий, при которых возможен синтез наноалмазов из углеводородов при атмосферном давлении и температуре не более 1000 К.

Несколько слов в качестве эпилога. Не следует думать, что первые отрицательные результаты предложенной нанотехнологии будут свидетельствовать о том, что выбранная гипотеза неверна. История многократно показывала, что такие работы, как, например, имплантация зародышей, по тщательности их исполнения сродни искусству ювелира. И первые ничтожные привесы желанного продукта будут свидетельствовать о реальных перспективах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Буюнов Р. А., Пармон В. Н. // Рос. нанотехнологии. 2015. Т. 10, № 3–4. С. 35.
- 2 Нанотехнологии: Сб. статей под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: Физмат. лит., 2008.
- 3 Исследование углерода. Успехи и проблемы: Сб. статей под ред. Ю. Н. Бубнова. М.: Наука, 2007. 206 с.

- 4 Буянов Р. А., Чесноков В. В. // Катализ в пром-сти. 2006. № 2. С. 3.
- 5 Чесноков В. В., Буянов Р. А. // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 7. С. 375.
- 6 Буянов Р. А. // Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 207 с.
- 7 Хамский Е. В. // Кристаллизация из растворов. Л.: Наука, 1967.
- 8 Буянов Р. А. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 27, Вып. 1. С. 157.
- 9 Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Зайцева Н. А. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 3. С. 407.
- 10 Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Зайцева Н. А., Зайковский В. И., Плясова Л. М., Бухтияров В. И., Просвирин И. П., Новгородов Б. Н. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 39, № 3. С. 416.
- 11 Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Зайцева Н. А., Зайковский В. И. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46, № 5. С. 701.
- 12 Зайцева Н. А., Гойдин В. В., Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. В., Уткин В. А. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 5. С. 787.
- 13 Исмагилов З. Р., Подъячева О. Ю., Буянов Р. А. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 1. С. 57.
- 14 Дерягин Б. В. // Рост алмазов и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977. С. 116.
- 15 Пармон В. Н. // Термодинамика неравновесных процессов для химиков: приложение к химической кинетике, катализу, биологии и материаловедению. Долгопрудный: ИД "Интеллект", 2015. 472 с.
- 16 Семенов А. А., Поздняков В. В., Крапошина Л. Б. // Трение и контактное взаимодействие графита и алмаза с металлами и сплавами. М.: Наука, 1974. 109 с.
- 17 Вишневецкий А. С., Лысенко А. В., Оситинская Т. Д., Делева В. Г. // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1975. Т. 11, № 9. С. 1589.
- 18 Гайдай Н. Л., Киперман С. Л. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15, Вып. 4. С. 954.
- 19 Григорьев А. П., Лифшиц С. Х., Шамаев П. П. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18, Вып. 4. С. 948.
- 20 Буянов Р. А., Чесноков В. В. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 7, Вып. 6. С. 978.
- 21 Буянов Р. А., Чесноков В. В. // Химия уст. разв. 1995. Т. 3, № 33. С. 177.

