
ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

В.Ю. Бакларь, Н.И. Кускова, А.Н. Ющишина

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ОБРАБОТКА СПИРТОВ С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, iipt@iipt.com.ua*

Введение. Существуют три возбужденных состояния углерода С, связанных с гибридизацией (способом образования атомных орбиталей с учётом отталкивания электронных пар валентной оболочки) 2s- и 2p- атомных орбиталей. Степень гибридизации можно выразить как sp^n , показатель степени $n = 3$ свойствен пространственному полимеру углерода – алмазу, $n = 2$ – плоскостному графиту, $n = 1$ – линейно-цепочечному карбину. Существуют также и переходные (смешанные и промежуточные) формы элементарного углерода. Формы со смешанным ближним порядком состоят из случайно организованных атомов углерода различной гибридизации – это “аморфный” углерод, а также сажа, кокс и подобные материалы. Вторая группа объединяет промежуточные формы углерода, для которых n не целое, а дробное число ($1 < n < 3$), – это углеродные моноциклы и различные замкнуто-каркасные структуры, такие, как фуллерены и углеродные нанотрубки (УНТ) [1].

Возбужденным состоянием С, связанным с sp^2 -гибридизацией, объясняется существование алкенов (C_nH_{2n}), к которым относятся этилен, полиацетилен и др. Алкены химически активны, их химические свойства определяются наличием двойной связи. Алкены можно получать каталитической дегидратацией спиртов. Так, дегидратация этанола приводит к синтезу этилена:



В структуре органических веществ при их сжатии ударными волнами, как показывает вид ударных адиабат, происходят существенные изменения, которые являются следствием разрыва ковалентных связей между атомами С и Н и образования новых С-С- и молекулярных водородных Н-Н- связей. Результаты опытов по многоступенчатому ударному сжатию некоторых органических жидкостей, помещенных в специальные «ампулы сохранения», показали, что после прохождения ударных волн (максимальные давления до 40 ГПа) в сохранившихся ампулах оставался порошок аморфной сажи [1]. Важный результат этих опытов – разложение первоначальных структур на составляющие элементы.

Можно предположить, что синтез фуллеренов, УНТ, алмаза или карбина из органических соединений, имеющих степень гибридизации, одинаковую или близкую к степени гибридизации получаемого материала, будет происходить с минимальными затратами энергии. Поэтому поиск веществ, пригодных для получения новых материалов с заданной степенью гибридизации атомов углерода n , необходимо вести в классе соединений, в которых углерод имеет близкие величины степени гибридизации.

Цель работы – получение углеродных наноматериалов (УНМ) электроразрядной обработкой, их разделение и исследование.

Получение УНМ электроразрядной обработкой спиртов. Одним из эффективных методов импульсного воздействия на вещество является электроразрядный метод [2–4]. При воздействии мощных электроразрядных импульсов тока на углеводороды возникает область высокого давления и температур, в которой происходят деструкция и разложение молекул углеводородов на составляющие элементы по схеме:



При этом углерод выделяется в твердой фазе в разных аллотропных формах, а водород – в газообразной.

Исследуем процессы, происходящие при электроразрядной обработке спиртов. Так как энергия разрыва связи С-О в спиртах $\varepsilon = 333,1$ кДж/моль меньше, чем энергия связи С-Н, то при воздействии высокой температуры в процессе электроразрядной обработки спиртов сначала происходит их дегидратация по схеме (1) с образованием алкенов (C_nH_{2n}). Газообразные алкены сначала будут выделяться в жидкости и подвергаться дальнейшей электроразрядной обработке.

В процессе интенсивной электроразрядной обработки углеводородов возможен также разрыв межглеродных связей.

Энергия, необходимая для протекания указанных химических реакций в локальной области действия искры – в объеме спирта массой m , может быть рассчитана согласно выражению

$$E_i = \frac{\varepsilon_i \cdot m}{M},$$

где M – молярная масса молекулы спирта, ε_i – энергия связи.

Энергия связи С-Н в молекулах алкенов $\varepsilon_1 = 433$ кДж/моль меньше, чем энергия двойной связи С=C $\varepsilon_2 = 588$ кДж/моль, поэтому можно предположить, что, выбирая энергию единичного электроразрядного воздействия W на локальный объем спирта в интервале $E_1 < W < E_2$, можно получать углерод, имеющий преимущественно sp^2 – гибридизацию в твердой фазе.

Показана возможность эффективного синтеза нанougлерода в макроколичествах при электроразрядном воздействии на спирты. Порошки являются рентгеноаморфными, то есть содержат смесь разных аллотропных форм углерода.

На рис. 1 представлены микрофотографии частиц УНМ, полученных при электроразрядной обработке этилового – C_2H_5OH , бутилового – $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$ и изоамилового ($(CH_3)_2CH(CH_2)_2OH$) спиртов. Хорошо видно, что частицы порошков имеют регулярную слоистую структуру, причем их размер уменьшается с уменьшением длины углеродной цепи молекул исходного спирта.

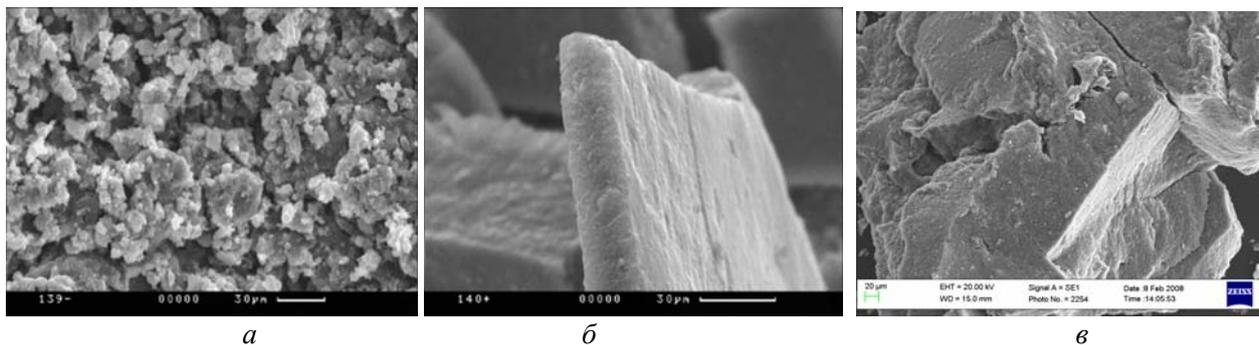
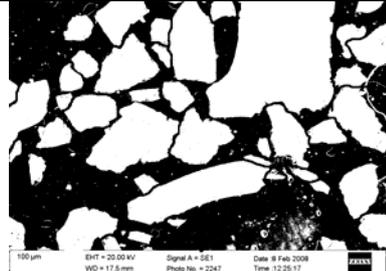
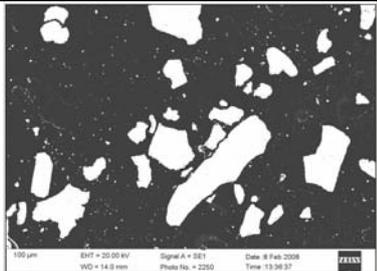
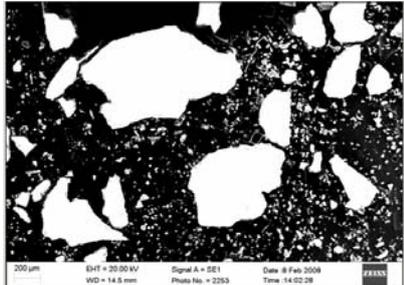


Рис. 1. Микрофотографии частиц углерода, полученных при обработке спиртов: а – этилового; б – бутилового; в – изоамилового

Таблица 1. Результаты компьютерной обработки образцов УНМ, полученных электроразрядной обработкой спиртов

Микрофотография образцов	Условия получения	Распределение частиц по площади (количество частиц для анализа)	Распределение частиц по фактору формы $F_s^{*})$
	Электроразрядная обработка этанола	32% укладываются в диапазон от 20 до 40 $\mu\text{м}^2$; $S_{\min} = 10 \mu\text{м}^2$; $S_{\max} = 250000 \mu\text{м}^2$ (1057)	48% имеют $F_s \approx 1$; 20% – от 0,6 до 0,7

Микрофотография образцов	Условия получения	Распределение частиц по площади (количество частиц для анализа)	Распределение частиц по фактору формы F_s^*)
	Электро-разрядная обработка н-бутанола	16% укладываются в диапазон от 15 до 30 мкм ² . $S_{\min} = 8$ мкм ² ; $S_{\max} = 100000$ мкм ² (1199)	64% имеют $F_s \approx 1$; 12 % – от 0,6 до 0,7
	Электро-разрядная обработка изоамилового спирта	32% укладываются в диапазон от 12 до 50 мкм ² . $S_{\min} = 7$ мкм ² ; $S_{\max} = 100000$ мкм ² (1736)	23% имеют $F_s \approx 1$; 50 % – от 0,4 до 0,7
Фактор формы Салтыкова определяется по формуле $F_s = 4\pi S/p^2$, где S – площадь частицы, м ² ; p – периметр, м.			

В процессе сушки, вследствие высокой химической активности и большой удельной поверхности наночастиц углерода (от 150 до 250 м²/г), порошок сильно агрегируется до размеров частиц порядка десятков мкм.

Закономерности распределений частиц порошковых образцов по размеру, площади и фактору формы изучали с помощью программы МЕГРАН (разработка Национального университета кораблестроения им. адмирала Макарова, г. Николаев). На основании данных компьютерной обработки микрофотографий порошков можно сделать вывод о разнообразии получаемых форм частиц ультрадисперсного углерода и их распределения по размерам. Для уточнения морфологии этих частиц были использованы электронно-микроскопические изображения образцов с более высоким разрешением. Результаты проведенных исследований с помощью программы МЕГРАН представлены в табл. 1.

Электрокинетические свойства УНМ. Известно, что разные углеродные наноструктуры могут быть заряжены отрицательно или положительно, поэтому предложено разделять полученные УНМ электрофоретическим методом.

Для определения интенсивности и условий разделения УНМ проводились исследования на лабораторных электрофорезерах при разных напряжениях. Для изучения электрокинетических свойств порошков наноуглеродных материалов методом электрофореза их диспергировали в спирте и помещали в ячейку с плоскими электродами. Подаваемое напряжение варьировали от 10 до 600 В, при этом сила тока зависела от вида порошкового образца.

В чистом спирте при $U = 400$ В ток отсутствовал, то есть никаких электрохимических реакций в чистом растворителе не происходило.

В дисперсии порошка промышленного графита в спирте при напряжении $U = 350$ В сила тока достигала 25 мА. При этом не наблюдалось активного кипения жидкой фазы, а поверхности электродов – анода и катода оставались чистыми.

При воздействии на УНМ, полученный при электроразрядной обработке спиртов, уже при $U = 150$ В ток достигает значения $I = 110$ мА, при этом процесс сопровождается активным кипением, а на аноде оседает черная пленка из углеродного материала.

При обработке углеродного материала, полученного при электровзрыве графитовых проводников в органических жидкостях, на аноде также образуется пленка темно-коричневого цвета, обладающая высокой гигроскопичностью. Процесс характеризуется параметрами $U=200$ В, $I = 110$ мА. Активное вскипание происходит при $U = 300$ В.

Данные проведенных опытов доказывают, что частицы наноуглерода заряжены отрицательно. Это свойство УНМ можно использовать как в процессах разделения полученных углеродных наноматериалов, так и с целью получения высокоактивных нанесенных сорбентов. С помощью УНМ, ис-

пользуя метод электрофореза, можно формировать однородные слои материала на поверхности изделия со сложной конфигурацией, которые могут способствовать повышению износостойкости.

Исследование движения микрочастиц УНМ показало, что применение в качестве источника постоянного тока электрофорезёра – прибора УИП-1 (при варьировании напряжения от 10 до 600 В) не позволило обеспечить быстрого и полного разделения УНМ. Для повышения скорости протекания процессов разделения и обогащения УНМ впервые был применён метод высоковольтного электрофореза.

Для этого был реализован высоковольтный источник электроэнергии, который обеспечил напряжение, подаваемое на электроды кюветы, от 1,5 до 10 кВ. Напряжённость электрического поля в кювете достигала 10^4 кВ/м. Внешний вид электрофорезёра представлен на рис. 2.



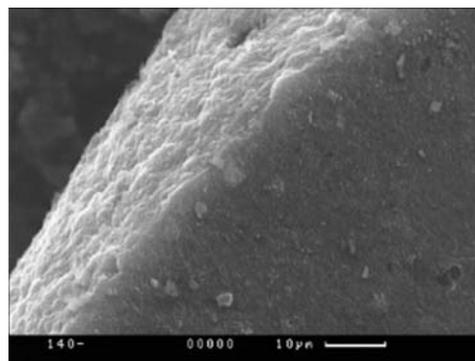
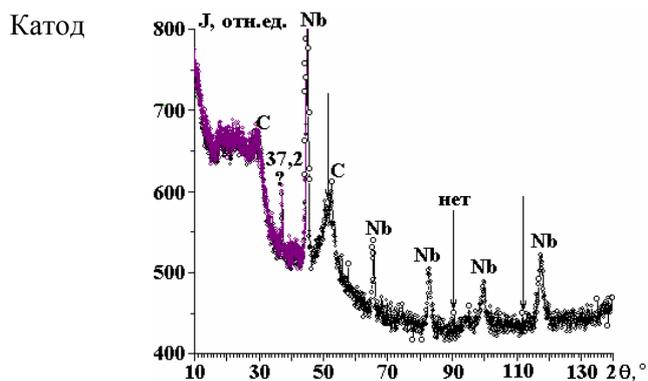
Рис. 2. Внешний вид электрофорезера

Использование высоковольтного электрофорезера позволило весь УНМ разделить и собрать на электродах. УНМ, собранный с поверхности анода, после сушки представляет собой мелкий черный порошок, а с поверхности катода - хлопьевидный серый порошок.

Полученные на аноде и катоде материалы были исследованы в Институте металлофизики НАН Украины методами рентгеноструктурного и химического анализов, типичные результаты которых представлены в табл. 2 и 3 (источник углерода – бутанол).

Таблица 2. Характерные дифрактограммы и микроскопическое изображение УНМ, полученных электроразрядной обработкой бутанола и выделенных методом электрофореза

Электрод	Дифрактограммы УНМ	Микроскопическое изображение УНМ
Анод		



Примечание. С – графит, Nb – подложка;
J – интенсивность излучения, Θ – угол отражений.

Таблица 3. Данные химического анализа УНМ, полученных электроразрядной обработкой бутанола и выделенных методом электрофореза

Электрод	Количество элемента, мас. %					
	C	O	Fe	Al, Ca, Na	S	Total
Анод	70,1	16,1	11,0	2,2	0,6	100
Катод	77,0	10,5	10,5	1,5	0,5	100

Химический состав полученных после электрофоретического разделения порошков показал необходимость применения очистки для удаления примесей.

На рис. 3 приведены результаты рентгеноструктурного анализа УНМ, полученных электроразрядной обработкой этилового спирта, после разделения в высоковольтном электрофорезере.

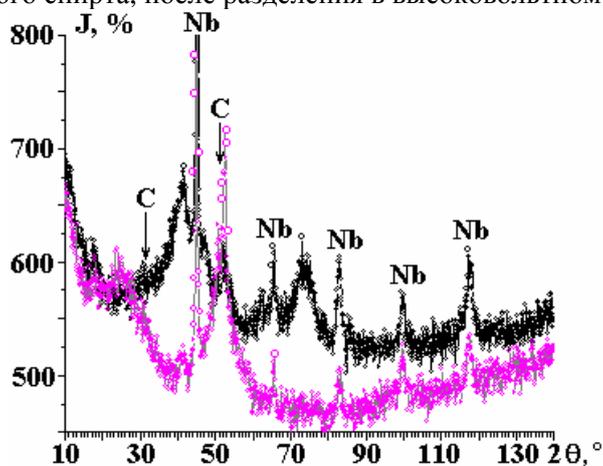


Рис. 3. Дифрактограммы отрицательно заряженных (верхняя кривая) и положительно заряженных частиц (нижняя кривая) УНМ, полученных при электроразрядной обработке этилового спирта

Приведенные результаты (см. табл. 2 и рис. 3) позволяют сделать вывод об эффективном разделении УНМ, полученных электроразрядным методом, в высоковольтном электрофорезере. Как показал рентгеноструктурный анализ, материалы, собранные с анода и катода, отличаются существенно, но степень гибридизации углерода в них близка к $n = 2$. Дифрактограммы одинаково заряженных аморфных УНМ, полученных электроразрядным методом из различных низших спиртов, схожи.

Анализ полученных результатов показал, что собранные с анода и катода УНМ являются композитами, представленными разными фазами углерода в разном соотношении и в основном содержащими углерод и окиси железа. Различие в заряде частиц УНМ обусловлено, по-видимому, повышенным содержанием электроотрицательного кислорода в образце, оседающем на аноде.

Выводы. Исследованы метод и продукты электроразрядной обработки спиртов. Предложена и опробована методика разделения получаемых из низших спиртов УНМ высоковольтным электрофоретическим способом. Установлено, что высоковольтное электрофоретическое разделение более

эффективно по сравнению с низковольтным. Но, как показали результаты рентгеноструктурного анализа, его применение не позволяет полностью решить вопросы, связанные с разделением и обогащением УНМ. Полного разделения кристаллитов на разные аллотропные формы углерода применением только метода электрофореза достичь нельзя, необходимо применять комплексные методы обогащения УНМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трунин Р.Ф. Сжатие конденсированных веществ высокими давлениями ударных волн // Успехи физических наук. 2002. Т. 171. № 4. С.400–413.
2. Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Смалько А.А., Губенко А.А. Получение наноуглерода методом электроразрядной обработки органических жидкостей // Электронная обработка материалов. 2007. № 4. С. 46–52.
3. Патент 77370 Украина, МПК(2006) С01 В31/06. Способ получения порошка синтетического ультрадисперсного алмаза / А.И.Вовченко, В.И.Городян, Н.И.Кускова, Е.П.Разменов, И.С.Швец (Украина). №200512866. Заявл. 30.12.2005. Оpubл. 15.11.2006. Бюл. № 11.
4. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.Н., Ивацук Л.И., Перекос А.Е., Богуславский Л.З., Орешкин В.И. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 6. С. 833–847.

Поступила 28.04.09

Summary

Method and products of alcohols' electrodischarge treatment was explored. The method of division of the CNM, obtained from inferior alcohols by high-voltage electrophoresis' method was offered and tested. As the results of X-ray structural analysis showed, application of only electrophoresis method is not enough for complete division of crystallites by the different allotropic forms of carbon. It is necessary to apply the complex methods of the CNM enrichment.
