

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА НАНОУГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ГАЗООБРАЗНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

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

Введение. Особое место в ряду наноматериалов занимает наноуглерод с различными аллотропными формами – фуллеренами и эндофуллеренами, нанотрубками, наноалмазами, аморфным наноуглеродом, карбином и др. Неослабевающий интерес учёных различных областей науки к наноуглероду обусловлен большим разнообразием проявляемых им физико-химических, оптических, механических и электрических свойств [1, 2]. Длительные и широкомасштабные исследования в области разработки методов синтеза наноуглерода не позволили создать технологию быстрого и качественного получения макроколичества материала, которая необходима для промышленных масштабов производства. Все известные методы (лазерное испарение, плазменный метод и др.) нуждаются в доработке [3]. Метод лазерного испарения отличается высокой стоимостью оборудования и сложностью обеспечения необходимых для получения наноуглерода условий. Химический метод имеет преимущества в синтезе нанотрубок, алмазов и алмазоподобных структур, но его возможности ограничивают невысокая температура процесса и невысокая скорость потока, кроме того, рабочий цикл удлиняется за счёт подготовительных операций. Дуговой метод синтеза из углеродных электродов в атмосфере инертного газа имеет значительные преимущества – доступность, развитость, оперативность, является универсальным для синтеза различных наноструктур. Существенный недостаток – образование в процессе синтеза на электродах депозита, ограничивающего активный период синтеза.

Предложенные ранее в ИИПТ НАН Украины методы электровзрывной деструкции углеводородных жидкостей и электровзрыв графитовых проводников в жидких углеводородных средах [4, 5] наряду с главными преимуществами, связанными с быстрым получением рекордных в сравнении с другими методами макроколичеств наноуглерода, имеют и основной недостаток – трудоемкие операции по центрифугированию, сушке, очистке и разделению по качественному и фракционному составу конечного продукта.

Данная работа направлена на поиск новых физико-технических путей синтеза чистого наноуглерода на базе электроразрядного воздействия непосредственно на газообразные углеродсодержащие среды. Рабочей средой в этом случае может выступать природный газ, промышленные выхлопные газы с высоким содержанием углерода или аэрозоли, полученные испарением углеводородных жидкостей.

Электроразрядное воздействие на газовую среду, по мнению авторов, позволит обрабатывать весь рабочий объем газа, синтезируя наноуглерод при практическом устранении технологической операции его очистки. В качестве инструмента электроразрядного действия на газообразную среду для получения нанообъектов предполагается использовать неравновесную плазму, в которой возможен синтез новых, в том числе уникальных, продуктов (полимерных, алмазных и алмазоподобных, карбидных и карбинитридных и т.д. пленок, фуллеренов, нанотрубок и т.п.). Источником такой плазмы могут быть различные виды импульсно-периодических разрядов в углеродсодержащих газах при давлениях уровня атмосферного – коронный разряд, объемный разряд, искровой разряд, высокочастотная дуга. Все эти виды разрядов при частоте следования импульсов порядка 1 кГц и выше позволяют вовлекать в процесс синтеза достаточно большие объемы газа, вследствие чего можно говорить об объемном воздействии на газовую среду. Целью настоящей работы явилось проведение сравнительных оценок по уровню необходимых энергетических параметров электроразрядного воздействия на газовую углеродсодержащую среду и экспериментальная проверка полученных результатов для выбора эффективного метода синтеза наноуглерода.

Оценки необходимых энергетических параметров воздействия на газообразные углеводородные среды. Для получения наноуглерода необходимо создать условия по расщеплению вещества на атомарный углерод, а затем по росту углеродных циклов, полициклов с последующим формированием самих молекул и кластеров наноуглерода. Из ранее проведенных исследований для

жидких и твердых сред [6] известно, что аллотропные модификации синтезированного нанокремнезема определяются конфигурацией углеродных связей в исходном веществе. Так, в случае sp^2 -гибридных конфигураций из исходного вещества образуются в основном графитоподобный нанокремнезем, фуллерены и нанотрубы, в случае sp^3 -гибридизации синтезируется преимущественно алмаз. Линейный политип – карбин (sp – гибридная) должен образовываться из исходного сырья с аналогичной конфигурацией углеродных связей. Исходя из этого в качестве газообразных рабочих сред предполагается выбрать вещества на основе соответствующего типа sp^n -конфигурации ($n = 1, 2, 3$) с минимальной энергией связей углерода для перевода его в атомарное состояние. Из газообразных углеводородов к таким можно отнести, например, гомологические ряды метана (алканы с sp^3 -гибридизацией), этилена (алкены с sp^2 -гибридизацией) и ацетилена (алкины с sp -гибридизацией).

Теоретические оценки электроразрядного действия на углеводородные газообразные среды проведем на основе энергетического анализа, то есть сравнения работы плазмообразования с энергетическими возможностями различных видов импульсно-периодических газовых разрядов. Рост углеродных кластеров происходит в условиях поглощения энергии, но, так как для этого требуются специфические условия по давлению и температуре, предполагается, что в плазме разряда и окружающей ее среде (на стадии охлаждения) они уже существуют. Таким образом, можно ограничиться энергетическими оценками только для деструкции углеводородов до уровня атомарного углерода. Подход с использованием работы плазмообразования предложен в [7] для анализа электрической прочности твердых органических диэлектриков при их электрическом пробое. Согласно этой методике вводится энергетическая характеристика плазмообразования A_c , которая состоит из энергий каналаобразования и сил отталкивания, а также учитывает особенности химической структуры диэлектрика.

Поскольку процесс нарушения электрической прочности происходит за время от 10^{-7} до 10^{-8} с, то поток носителей заряда (плазменный канал) рассматривается в адиабатическом приближении. Такая модель позволяет считать, что кинетическая энергия носителей заряда тратится только на изменение внутренней энергии диэлектрика на этом участке, то есть работа A_c будет равняться разнице внутренних энергий газообразного (для нашего случая) и плазменного состояния. При этом для каждого диэлектрика существует такое минимальное значение необходимого изменения внутренней энергии ξ^0 единицы объема диэлектрика, при котором возникает участок с плазмой. Электрический пробой возможен, если внутренняя энергия носителей заряда ξ^0 полностью используется на выполнение работы по преобразованию газообразного вещества в плазменное и критерий пробоя имеет вид

$$A_c = \xi^0. \quad (1)$$

Характеристика A_c является индивидуальным признаком вещества, ее значение рассчитывается с учетом физических свойств и особенностей молекулярного строения диэлектрика (газа). Расчет работы плазмообразования A_c необходимо начинать с составления схемы диссоциации и ионизации диэлектрика, учитывая особенности строения вещества. Это можно делать на основании следующей физической картины. Допустим, что через элементарный объем V_0 движутся носители заряда, которые ускоряются полем и имеют энергию W_e . В какой-то момент времени эта энергия будет достаточной, чтобы нарушить слабые связи. Вещество диэлектрика переходит в состояние густого нейтрального газа, однако энергии носителей заряда недостаточно для ионизации диссоциированных атомов. С увеличением напряженности поля повышается вероятность ионизации. В первую очередь будут ионизироваться те атомы, которые характеризуются самыми маленькими значениями энергии ионизации. Если имела место ионизация хотя бы части диссоциированных атомов, то можно считать переход вещества диэлектрика в следующее состояние завершенным. Сумма энергетических потерь характеризуется значением энергии каналаобразования W_c .

Работа плазмообразования [8] состоит из энергии каналаобразования W_c и потенциальной энергии сил отталкивания B_c :

$$A_c = \frac{(W_c + B_c) \gamma}{\mu}, \quad (2)$$

где $W_c/B_c=0,08$ [8], μ – молярная масса, γ – плотность диэлектрика.

Тогда работу плазмообразования и энергию каналаобразования можно рассчитать как

$$A_c = \frac{1,08W_c\gamma}{\mu}, \quad (3)$$

$$W_c = \sum n_i D_i + mI, \quad (4)$$

где D_i – энергия диссоциации связи, Дж/моль; n_i – число связей; m – число атомов в мономерной цепи; I – энергия ионизации диссоциированных атомов.

Расчет по данной методике для ряда алканов приведен в табл. 1.

Таблица 1. Расчетные данные по работе плазмообразования для различных газов ряда алканов

Газ	Акты диссоциации	Энергия диссоциации [9, 10]	$\sum n_i D_i \cdot 10^3$, Дж/моль	$mI \cdot 10^3$, Дж/моль	$W_c \cdot 10^3$, Дж/моль	$\gamma \cdot 10^3$, кг/м ³ [11]	A_c , Дж/см ³
Метан CH ₄	CH ₃ -H	410	1704,2	1076,5	2766,7	657 717	122 134
	CH ₂ -H	418,5					
	CH-H	536,3					
	C-H	339,4					
Этан C ₂ H ₆	2CH ₂ -H	2·418,1	2924,9	2153	5077,9	1232 1324	225 242
	2CH-H	2·536,3					
	2C-H	2·339,4					
	1C-C	1·337,3					
Пропан C ₃ H ₈	2CH ₂ -H	2·411,8	3703,8	3229,5	6933,3	1725 2019	307 360
	3CH-H	3·395,8					
	3C-H	3·339,4					
	2C-C	2·337,3					
Бутан C ₄ H ₁₀	2CH ₂ -H	2·411,6	4772,3	4306	9078,3	2380 2672	402 452
	4CH-H	4·394,9					
	4C-H	4·339,4					
	3C-C	3·337,3					
Пентан C ₅ H ₁₂	2CH ₂ -H	2·409	5841,1	5382,5	11223,6	2960	498
	5CH-H	5·395,4					
	5C-H	5·339,4					
	4C-C	4·337,3					

Такой подход дает максимально возможное значение энергии, так как не учитывает изменение необходимой энергии после отщепления одного атома и последующих. Также при следовании импульсов с частотой выше 1 кГц термодинамическое состояние среды в случае единичных острых электродов не успевает релаксировать после первичного пробоя. Поэтому реальная необходимая энергия может быть несколько меньше.

С другой стороны, известно, что деструкция органических веществ, а также состав образующихся продуктов в жестких внешних условиях (высокая температура, световое излучение, виброакустическое воздействие и др.) зависят от соотношения двух факторов: термодинамического и кинетического.

Показателем возможности протекания реакции является изменение свободной энергии Гиббса ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5)$$

где ΔH – энтальпия разрыва связи, T – предельная (критическая) температура существования термодинамически устойчивой химической связи, ΔS – энтропия разрыва связи при достижении такой температуры.

Температурная зависимость энергии Гиббса образования некоторых углеводородов [12] и рассчитанные предельные температуры существования химических соединений приведены в табл. 2. На основании этих данных можно определить температуру вероятного образования (существования) тех или иных продуктов. Так, расчеты показывают, что при температуре выше 4200°C более устойчивым соединением является ацетилен, а в плазме разряда ($T \approx 10000^\circ\text{C}$) он – единственно возмож-

ный устойчивый углеводород. При температурах свыше 900°C все алканы и алкены становятся неустойчивыми и расщепляются. Реакции деструкции углеводородов, протекающие в плазме разряда, можно сопоставить с пиролизом нефтяного сырья, они, как было показано в [13], осуществляются по цепному радикальному механизму с короткими цепями. На стадии инициирования разряда, по видимому, осуществляется преимущественно гомолитический разрыв связей С-Н. При этом образуются свободные радикалы R , которые могут претерпевать последующие превращения типа: замещения ($R + R_1 - R_2 \rightarrow R - R_1 + R_2$), распада ($R \rightarrow R_1 + M$), рекомбинации ($R + R_1 \rightarrow R - R_1$), изомеризации с миграцией неспаренного электрона от первого к пятому атому С ($1-R_n \rightarrow 5-R_n$), диспропорционирования ($2 R \rightarrow M_1 + M_2$) (M – молекулярные продукты). Данные табл. 2 по предельным температурам существования химических соединений можно считать минимальными возможными значениями для проведения оценок расщепления углеводородов. Достижение плазмой того либо иного типа разряда необходимого температурного показателя может быть критерием деструкции газообразных углеводородов до нужного уровня.

Таблица 2. Энергия образования некоторых углеводородов

Углеводороды	Энергия образования, Дж/моль	T , °С
Метан CH_4	-89830,48 + 108,8 T	826
Этан C_2H_6	-104181,6 + 213,4 T	488
Другие алканы C_nH_{2n+2}	-47111,84 + 26945 n + 107,1 T	314(C_3H_8) 566 (C_4H_{10}) 818 (C_5H_{12})
Этилен C_2H_4	-38074,4 + 79,5 T	479
Ацетилен C_2H_2	+223216,4 - 53,1 T	4200

Энергетические параметры воздействия на газовую среду для различных типов разряда.

А. Объемный разряд и стримерная корона. В случае использования высокой частоты следования высоковольтных импульсов (>200 Гц, а оптимальным считается от 1 до 10 кГц) и короткого фронта импульса (<1 нс) на многоострийной электродной системе коронный стримерный разряд может приобретать форму сплошного факела (рис. 1,а) [14]. При достаточной мощности источника и небольших промежутках при аналогичных разрядных параметрах тонкие стримерные каналы могут занимать весь объем разрядного промежутка, образуя объемный разряд (рис. 1,б) [15]. Именно для таких типов импульсно-периодических разрядов проведем оценки энергетических параметров, так как с их помощью можно воздействовать на большие объемы газообразных сред. Предельно возможные плотности энергии, вводимые при объемном разряде за один импульс, по данным [16], находятся в интервале от 0,5 до 1,35 кДж/см³, что существенно превышает необходимую плотность энергии (по данным табл. 1) для разрушения всех молекулярных связей всех молекул, находящихся в заданном объеме газа.

Интерес представляет сравнительный анализ энергетического воздействия различных видов разряда при одних заданных параметрах импульсного энергоисточника. Оценки для любого импульсного источника питания объемного разряда проведем в упрощении для случая, когда на электроды подается высоковольтный импульс прямоугольной формы. Стадия формирования разряда, согласно [17], определяется начальной концентрацией электронов n_0 :

$$n_0 > \frac{5 \cdot 10^6}{t_\phi^{2/3}} p^{3/2}, \quad (6)$$

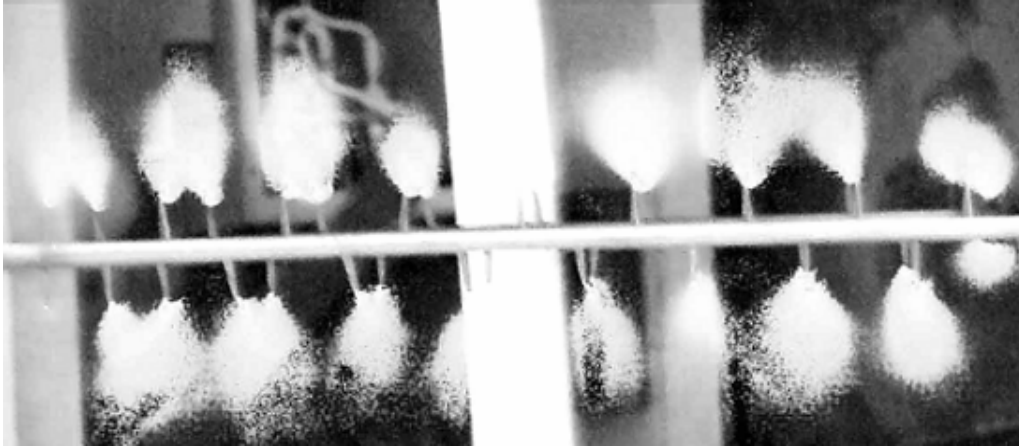
где t_ϕ – длительность фронта импульса, p – давление газа. Причем определено, что $n_0 \geq 10^6 \text{ см}^{-3}$, откуда видно, что если время фронта недостаточно мало, то начальную концентрацию электронов можно поднять за счет плавного повышения напряжения [15].

Критерий зажигания объемного разряда получен из условия, что переход от лавинной ионизации к квазистримерному пробую происходит за время $t_\phi \leq d/v_e$ [18]:

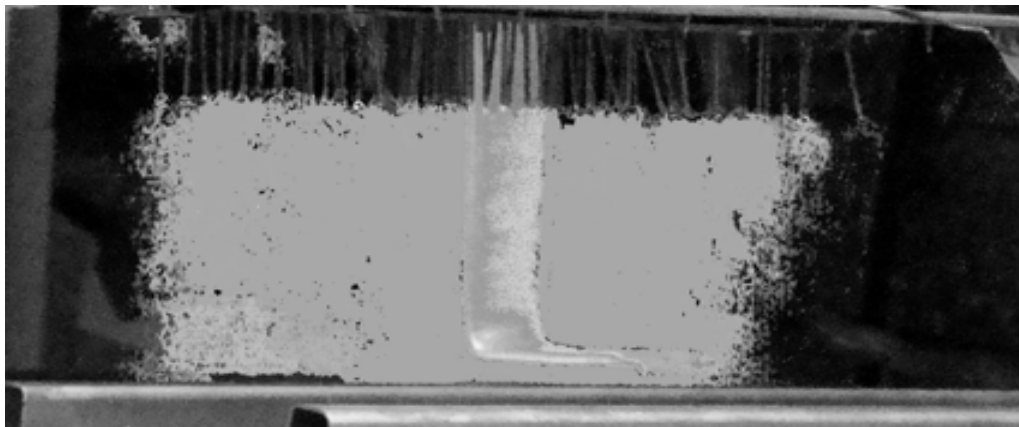
$$n_0 \geq \left(\frac{3aeE}{32\xi} \right)^{3/2}, \quad (7)$$

$$2\pi e n^{-1} \exp(\alpha d) \geq E,$$

где ζ – средняя энергия электрона, v_e – дрейфовая скорость электрона, e – заряд электрона, α – коэффициент ударной ионизации, E – напряженность электрического поля, d – длина межэлектродного промежутка.



a



б

Рис. 1. Стримерный коронный (а) и объемный (б) разряды

Оценки показывают, что на стадии формирования плазменной области объемного разряда выделение энергии будет не существенным по сравнению с основной стадией. После стадии формирования разряда ток в промежутке начнет резко нарастать, а напряжение на электродах U_0 падать до некоторой квазипостоянной величины. Если считать плазменный объем в разряде однородным, плотность энергии, вводимой в газ, легко определить как

$$w = jEt_u = j \frac{U_0}{d} t_u, \quad (8)$$

где j – плотность тока, t_u – длительность разряда. Для оценки напряженности поля в плазменной области для выражения (8) можно принять квазиоднородной. Неоднородность поля существенна только вблизи острия, а далее в промежутке поле однородно. Зажигание разряда определяется напряженностью поля на остриях, в период протекания установившегося тока электрическое поле будет однородно.

Для оценки плотности тока необходимо оценить однородность плазменного столба, воспользовавшись критерием [17]:

$$n_0 \geq n_0^{kp} = \left[\frac{4D_e}{v} \ln \frac{kT_e}{4e^2 \sqrt[3]{n_0^{kp}}} \right], \quad (9)$$

где D_e – коэффициент диффузии электронов, n_0^{kp} – критическая концентрация электронов, n_0 – начальная концентрация электронов, v – частота ионизации, T_e – электронная температура, k – постоянная Больцмана. При $n_0 < n_0^{kp}$ плазма состоит из множества диффузных нитей. При $n_0 \approx n_0^{kp}$ увеличивается плотность нитей, и S_n – суммарная площадь микронитей будет приближаться к активной площади электродов S_3 . Это увеличивает предельную энергию, вводимую в разряд, но уменьшает удельную энергию, вводимую в объем.

Для наших оценок в однородном плазменном столбе плотность тока j можно принять как $j = I_m/S$, где I_m – амплитуда тока в импульсе, S – площадь катода. Из полученных ранее экспериментальных данных по зажиганию и поддержке объемных стримерных разрядов [15], например для $U_m = 50 \div 80$ кВ, $I_m = 1 \div 50$ А, $d = 0,05 \div 0,15$ м, $S = 0,01 \div 0,1$ м² и длительности импульса $t_n = 10 \div 100$ мкс с фронтом менее 1 мкс получим объемную плотность энергии $w = 1 \div 0,01$ Дж/см³ за один импульс. То есть при таких параметрах за один импульс не хватает энергии для разрушения молекулы углеводорода. Однако при частоте следования импульсов $f = 1$ кГц за 1 с уже может выделиться соответственно до 1000 Дж/см³, что, согласно данным табл. 1, превышает удельные энергии расщепления атомарных связей большинства газов. Таким образом, выбрав необходимое время и схему обработки, можно ввести необходимую энергию для обработки всего объема любого газа, заполняющего рабочую камеру.

Из выражения (9) можно сделать оценки по температуре в стримерной плазме. Численные расчеты кинетических коэффициентов D_e , v , T_e из уравнения Больцмана [17, 18] для плазмы объемного разряда показали, что для получения однородного объемного разряда должно быть $n_0^{kp} \geq 10^7$ см⁻³, а

в процессе протекания тока доходит $n_0 \sim 10^{10}$ см⁻³. При этом минимальная температура (начальная) в стримере соответствует примерно 1000 К. Сравнение этих данных с данными табл. 2 показывает, что большинство предполагаемых к исследованию газов (за исключением ацетилена) должны подвергнуться деструкции в плазме объемного разряда.

По данным [19], рассчитанным для случая положительной короны (рис. 1,а) в сильном электрическом поле с напряженностью E при определяющем влиянии упругих столкновений, электронная температура T_e в стримере превышает температуру атомов T_a в энергетических единицах следующим образом:

$$T_e = T_a + \frac{1}{3} \frac{m_a e^2 E^2}{m_e^2 v_{ea}^2}, \quad (10)$$

где m_e и m_a – масса электрона и атома соответственно, v_{ea} – эффективная частота столкновений электронов с атомами.

Оценки T_e при $E = 6 \cdot 10^6$ В/м (поле внутри стримерного канала), $m_a/m_e = 20$, $v_{ea} = 2 \cdot 10^{12}$ с⁻¹, $T_a^0 \approx 290$ К, $T_a = kT_a^0 = 4 \cdot 10^{-21}$ Дж дают $T_e = 15 \cdot 10^{-21}$ Дж = 1088 К. В случае $E = 20 \cdot 10^6$ В/м, что соответствует напряженности поля на головке стримера $T_e = 1,87 \cdot 10^{-19}$ Дж = 13570 К. Таким образом, даже при самых минимальных оценках возможных температур в стримерной плазме возможно достижение температуры деструкции углеводородов.

Б. Импульсно-периодический искровой разряд и импульсно-периодическая дуга. Данные типы разряда при частотах следования импульсов порядка и выше 1 кГц мало различаются между собой, так как предпробивные потери оказывают влияние лишь на зажигание разряда, а газовая среда в интервалах паузы между импульсами не успевает полностью релаксировать и остается электропроводящей с повышенной температурой. Дуговая стадия разрядов представляет собой многоканальную структуру, которую можно видеть с помощью оптического увеличения. Поэтому импульсно-периодический искровой и дуговой разряды можно также отнести к объемному электроразрядному воздействию на обрабатываемый газ. В случае возникновения в газе канала сквозной проводимости, даже многоканального, его минимальные температуры и температуры прилегающих областей достаточно хорошо исследованы, например для воздуха или инертных газов [20, 21]. Так, температура плазмы является исходным тепловым параметром плазмотронов, в которых тоже используется либо импульсно-периодический разряд, либо высокочастотный. Она изменяется как по сечению столба

дуги, так и вдоль ее оси. Картина распределения температуры в плазменной дуге может быть получена довольно сложным экспериментальным или расчетным путем. В большинстве случаев для инженерных расчетов достаточно определять среднюю по сечению электропроводного столба температуру плазмы.

Усредненная электрическая проводимость дуги определяется как

$$\sigma = \frac{j}{E_0}, \quad (11)$$

а плотность тока – по формуле

$$j = k_{пл} \frac{4i}{\pi d_c^2}, \quad (12)$$

где $k_{пл}$ – коэффициент заполнения плазмой канала сопла, может принимать значения от 0,6 до 0,9; d_c – диаметр сопла. По известным для различных газов зависимостям $\sigma = f(T)$ можно определить усредненную по сечению электропроводного столба температуру $T_{пл}$.

Важным тепловым параметром плазменной струи является ее удельное теплосодержание (энтальпия), то есть количество тепла, содержащееся в единице объема или массы струи газа:

$$H = c_p T, \quad (13)$$

где c_p – удельная теплоемкость газа при температуре T .

По данным [22], зависимости теплосодержания ряда газов (N_2 , O_2 , H_2 , Ar, He) от температуры при атмосферном давлении имеют различия для одноатомных и молекулярных газов. Так, теплосодержание молекулярных газов при относительно низких температурах (от $4 \cdot 10^3$ до $8 \cdot 10^3$ К) за счет поглощения энергии, выделяющейся в процессе диссоциации молекул, достигает высоких значений (10^6 Дж/(г·моль) и превышает почти на порядок теплосодержание одноатомных газов. Следующий порог резкого повышения теплосодержания плазмы наступает при температуре около $12 \cdot 10^3$ К за счет поглощения энергии, выделяющейся при ионизации атомов. Использование высокоэнтальпийных молекулярных плазмообразующих газов в энергетическом отношении более выгодно, так как они при более низких температурах обладают той же тепловой эффективностью, что и одноатомные газы. При этом уменьшаются потери тепла на излучение (эти потери пропорциональны четвертой степени температуры). Чем выше теплосодержание плазмообразующего (рабочего) газа, тем большую мощность требуется передать единице длины столба дуги, тем выше, следовательно, при данном токе напряженность поля столба E . Таким образом, напряженность поля столба, а значит, и напряжение плазменной дуги в первую очередь определяются составом плазмообразующего (рабочего) газа. Для углеводородных газов эта зависимость будет близка к зависимости для водорода.

В целом о том, что касается наших исследований, можно сказать, что импульсно-периодическая плазменная дуга имеет температуру (от $4 \cdot 10^3$ до $12 \cdot 10^3$ К), существенно превышающую температуру разложения молекул любых углеводородов. Плотность энергии, вводимая в газ, для импульсно-периодической дуги по зависимости (9) для тех же параметров импульсного генератора как минимум на порядок превышает плотности энергии, вводимые при объемном разряде.

Экспериментальная проверка результатов и их анализ. В основу экспериментальной методики положен импульсно-периодический разряд генератора высоковольтных импульсов амплитудой до 60 кВ с частотой следования до 10 кГц на электроды типа многоостриная система – плоскость, расположенная в герметичном разрядном баке объемом 8 л. В бак подавалась смесь газообразных углеводородов типа пропан-бутан. После того как из разрядной камеры выдавливался воздух, подача углеводорода прекращалась, и к электродной системе подключался источник импульсного питания. Типичная осциллограмма разрядных импульсов приведена на рис. 2. Вид разряда изменялся за счет длины разрядного промежутка. При длинных промежутках (свыше 150 мм) реализовывался коронный стримерный разряд. При длине промежутка от 50 до 150 мм был реализован объемный стримерный разряд, и в случае промежутков менее 50 мм возбуждался импульсно-периодический искровой разряд. Образование наночастиц углерода определялось после 10 мин непрерывной обработки газовой среды.

В результате экспериментов получены следующие данные. После обработки коронным и объемным разрядами за исследуемый промежуток времени синтез наночастиц углерода не наблюдался. Газ, который выходил с реактора после обработки, имел ярко выраженный запах ароматических углеводо-

родов, что говорит об образовании новых молекулярных продуктов, но не о полной деструкции углеводородов.



Рис. 2. Осциллограмма разрядного тока и напряжения

Импульсно-периодический искровой разряд вел себя следующим образом. После включения импульсного питания наблюдался многократный пробой разрядного промежутка на различных остриях многоострийного электрода до времени от 100 до 150 с (рис. 3). После этого разряд стабилизировался в виде импульсно-периодической дуги (на рис. 3 с момента 103 с наблюдалась яркая вспышка) и начинался активный синтез наночуглерода, выражавшийся в виде летающих хлопьев сажи по всему объему разрядной камеры и оседающих на ее стенках. При следующей подаче газа в камеру дуга временно гасла и зажигалась вновь импульсно-периодический искровой разряд (на рис. 3 соответствует момент 131 с). Плазмохимическая реакция инициировалась после 10–15-секундной паузы при последующем зажигании дуги (рис. 3 с момента 140 с). В случае, когда газовая смесь не подавалась в камеру, после 10 мин обработки разряд постепенно (примерно за 30 с) прекращался. На рис. 4 представлена наработанная сажа после 5-минутной обработки, вес которой соответствовал $0,5 \div 0,7$ г.

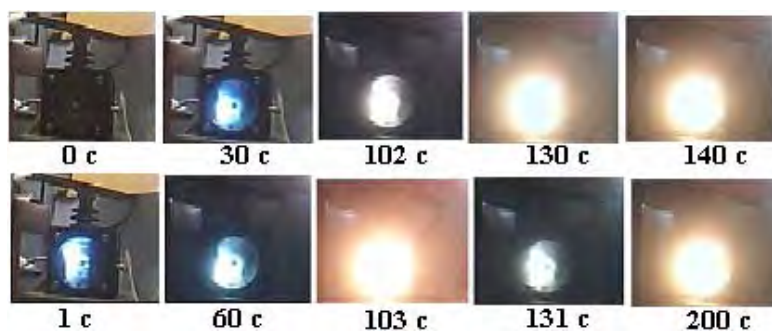


Рис. 3. Временная развертка процесса зажигания реакции по синтезу наночуглерода



Рис. 4. Сажа из наночуглерода на многоострийной электродной системе после 5 мин обработки

Гранулометрические характеристики полученной сажи определялись по микроснимкам от просвечивающего электронного микроскопа JSM-6700F. Процентное распределение по размерам частиц представлено на рис. 5. Среднее значение линейного размера частиц равно 23 нм. Большая часть измеренных частиц (91%) лежит в диапазоне 15÷35 нм.

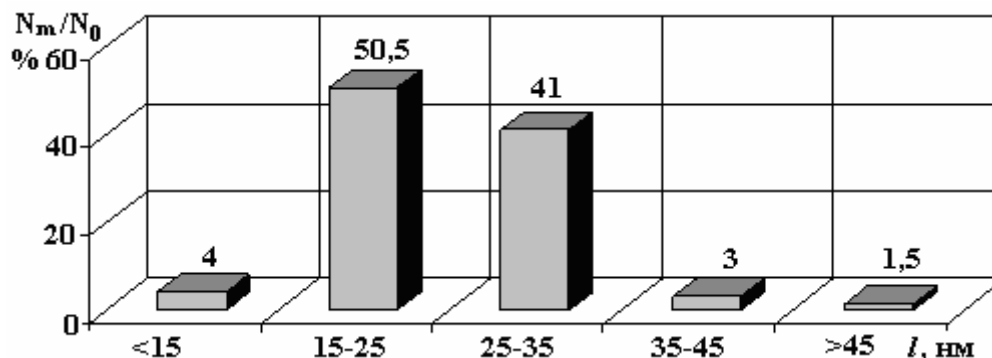


Рис.5. Гранулометрический состав получаемого наноуглерода

Анализ результатов исследований показал следующее:

1. При частотах следования импульсов до 10 кГц и используемых параметрах энергоисточника для полной деструкции газообразных углеводородов при коронном и объемных разрядах не хватает введенной энергии. Наблюдается лишь деструкция углеводородов по линии разрыва связей С-Н с наработкой активных радикалов и последующим их превращениям преимущественно по типу диспропорционирования. Гипотеза о накоплении в газе энергии для начала реакции синтеза наноуглерода в данном диапазоне параметров энергоисточника и частот следования импульсов для таких разрядов оказалась несостоятельной. Следовательно, для реализации реакции синтеза необходимо либо увеличивать частоту следования импульсов, либо повышать энергию, вводимую за один импульс, до уровня, соответствующего полной деструкции углеводородов.

2. В случае искрового пробоя промежутка реакция синтеза начинается примерно через 1,3 ÷ 2 мин после подачи импульсного питания с момента зажигания импульсно-периодической дуги. Плотность энергии, вводимой за один импульс, в этом случае на порядок превышает таковую при объемном и коронном разрядах, но также недостаточна для мгновенного начала синтеза наноуглерода. В этом случае наблюдается эффект накопления энергии в объеме газа, выражающийся в том, что для зажигания импульсно-периодической дуги необходимо поддерживать некоторый объем газа в ионизированном состоянии. То есть возникает проблема подбора параметров источника и частоты следования импульсов, не допускающих полной релаксации плазмы в промежутке между импульсами. На это указывает и то, что в случае подачи следующей порции холодного газа дуга гасла, а в режиме непрерывной прокачки дуга зажигалась не через промежуток времени до двух минут, а существенно больший – три–четыре минуты.

3. Гранулометрические характеристики полученной углеродной сажи говорят о ее наноразмерном характере – с размером частиц в диапазоне 10÷45 нм со средним размером в диапазоне 15÷25 нм. Для определения фазового состава получаемого наноуглерода необходимо проведение дальнейших исследований.

Выводы. Данная работа показала возможность синтеза наноуглерода с размерами частиц 10–45 нм при непосредственном электроразрядном воздействии на газообразное углеводородное сырье в килогерцовом диапазоне следования импульсов. Из различных видов исследуемых разрядов эффективным оказался импульсно-периодический искровой разряд. При этом синтез наноуглерода начинается через некоторый промежуток времени, когда искровой разряд переходит в импульсно-периодическую дугу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структура углерода // Успехи физических наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
2. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 4. С. 401–438.

3. Касумов М.М., Покропивный В.В. Сравнительный анализ методов синтеза фуллеренов и углеродных наноструктур // Тез. докл. X Междунар. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Судак, сентябрь, 2007. Киев, 2007. С. 492–493.
4. Богуславский Л.З., Гук И.П., Кускова Н.И., Хайнацкий С.А., Щербак А.Н. Электровзрывной метод получения фуллеренов // Электронная обработка материалов. 2002. № 4. С. 30–34.
5. Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Рудь А.Д., Уваров В.Н., Иващук Л.И., Перекос А.Е., Орешкин В.И. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 6. С. 833–847.
6. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Перекос А.Е., Уваров В.Н., Богуславский Л.З., Иващук Л.И., Мельникова В.А. Новые электровзрывные методы получения углеродных наноматериалов // Наночастицы в конденсированных средах / Под ред. П.А.Витязя [и др.]. Минск: Изд. Центр БГУ, 2008. С. 251–254.
7. Бортник И.М., Верещагин И.П., Вершинин Ю.Н. Электрофизические основы техники высоких напряжений. М.: Энергоатомиздат, 1993. 543 с.
8. Бржезицький В.О., Ісакова А.В., Рудаков В.В. Техніка і електрофізика високих напруг: Навч. посібник Харків: НТУ «ХП» Торнадо, 2005. 930 с.
9. Энергия диссоциации [Электронный ресурс]. Режим доступа к ресурсу: <http://jsc.cyt.nsk.su>
10. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Кулаго И.О., Орлинсон Б.С. «Спектроскопическое» вычисление энергии диссоциации СН-связей этана, пропана, бутана, изобутана, пентана, гексана и неопентана по частотам фундаментальных колебаний // Журнал структурной химии. 2003. Т. 44. № 6. С. 1042–1051.
11. Справочная таблица плотности веществ [Электронный ресурс]. Режим доступа к ресурсу: <http://chemister.da.ru/Database/Tabels/weights.dbp>
12. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985. 464 с.
13. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Наука, 1970. 327 с.
14. Вовченко А.И., Богуславский Л.З., Голобородько А.Н., Мирошниченко Л.Н., Казарян Ю.Г. Высоковольтный высокочастотный импульсный источник питания для возбуждения и поддержки стримерного коронного разряда систем одновременной электрофльтрации и озонирования промышленных газов // Технічна електродинаміка. Тематичний випуск „Силова електроніка та енергоефективність”. 2009. Ч. 4. С. 35–38.
15. Богуславский Л.З., Казарян Ю.Г., Голобородько А.Н. Возбуждение и поддержка стабильных стримерных разрядов в технологических системах одновременной электрофльтрации и озонирования промышленных газов // Материалы Международной научной конференции «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах». Николаев, 2009. С. 108–110.
16. Осипов В.В. Импульсный объемный разряд // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 12. С. 87–93.
17. Осипов В.В. Самостоятельный объемный разряд // УФН. 2000. Т. 170. С. 225–245.
18. Pancheshnyi S.V., Starikovskaia S.M., Starikovskii A.Yu. Measurement of the quenching rate constants of the $N_2(C)$ and $N_2^+(B)$ states by the molecules N_2 , O_2 and CO in nanosecond discharge afterglow// Plasma Physics Reports. 1997. V. 23. P. 664–669.
19. Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е. Основы физики плазмы. М.: Атомиздат, 1977. 384 с.
20. Финкельнбург В., Мекке Г. Электрические дуги и термическая плазма [пер. с нем. под ред. Фабриканта В.А.]. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 352 с.
21. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
22. Плазменная сварка. Энергетические свойства плазменной дуги [Электронный ресурс]. Режим доступа к ресурсу: <http://websvarka.ru/weld-89.html>

Поступила 25.03.10

Summary

Possibility of synthesis of nanocarbon from gaseous hydrocarbons at high-frequency electrodischarge influence at different types of discharge in gases is appraised in theory – by volume, crown, spark and arc. Experimental verification showed possibility of synthesis of nanocarbon with the sizes of particles 10–45 nm.