

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОУГЛЕРОДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

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

Введение. Получение и исследование наноразмерных материалов являются одним из самых быстроразвивающихся и востребованных направлений современной науки. В этой связи особый интерес исследователей представляют вопросы, связанные с наносостояниями углерода. В мировой научной литературе уже принят термин «наноуглерод» (nanocarbon) для обозначения семейства, состоящего из различных типов фуллеренов, углеродных нанотрубок, графита, нанодIAMAZOV, углеродных «луковиц» и др. [1, 2]. По существу, открыт целый ряд новых углеродных наноструктур, интересных как основа для современных наноматериалов, области применения которых простираются от биологии и медицины до нового поколения электроники и машиностроения.

Несмотря на продолжительные и ширококомасштабные исследования в области разработки методов синтеза наноуглерода, эта тематика остается актуальной и по сей день, так как, несмотря на внушительное количество предложенных методов (электродуговой, лазерное распыление, электролитический, пиролизный, электровзрыв графитовых проводников и др.) [3–5], ни один из них не позволяет быстро и качественно получать макроколичества материала, достаточные для промышленного его использования.

В данной статье рассматривается высоковольтный импульсный электрический пробой (электровзрыв) органических жидкостей как метод получения наноуглерода. Этот метод предлагается из следующих соображений:

– в работе [6] исследована возможность синтеза наноуглерода в пламени углеводородов (ацетилена, этилена) в газовом состоянии и при каталитическом разложении углеводородов, а в [7, 8] показано, что образование алмазной фазы является общей закономерностью для всех органических жидкостей, в процессе разрушения молекулярной структуры которых при достаточно интенсивном динамическом нагружении обеспечивается выделение свободного углерода;

– электровзрыв в жидкости обладает на различных стадиях своего протекания целым спектром условий, необходимых для деструкции углеводородов под действием плазмы канала разряда, превращения в пар продуктов и синтеза наноуглерода на стадии парогазовой полости [9].

Методика эксперимента. В основу методики проведения эксперимента положен разряд генератора импульсных токов (с запасенной энергией $0,512 \text{ кДж} < W_0 < 4,608 \text{ кДж}$) на межэлектродный промежуток в органической жидкости. Коммутатором служил воздушный шаровой разрядник, который запускался от перенапряжения воздушного промежутка. Частота следования импульсов – от 0,5 до 1 Гц. Осциллограммы разрядного тока и напряжения на межэлектродном промежутке регистрировались с помощью шунта и емкостного делителя напряжения на электронном осциллографе С8-14. Количество высоковольтных импульсов фиксировалось счетным одноканальным прибором ПС 02-08. Электролизная установка и электролизная камера, которая выступала в роли реактора наноуглеродного материала, представлены на рис. 1. В последней электродная система погружена в металлический корпус, заполненный органической жидкостью. Схема реактора приведена на рис. 2. Длина разрядного промежутка выбиралась из условия гарантированного пробоя разрядным напряжением, генерируемым импульсным генератором. Выбор конфигурации промежутка в виде коаксиальной разрядной системы обусловлен необходимостью повышения ресурса электродов при многоимпульсных сериях экспериментов с повторяющимися циклами.



Рис.1. Электроразрядная установка и реактор для синтеза наноуглерода

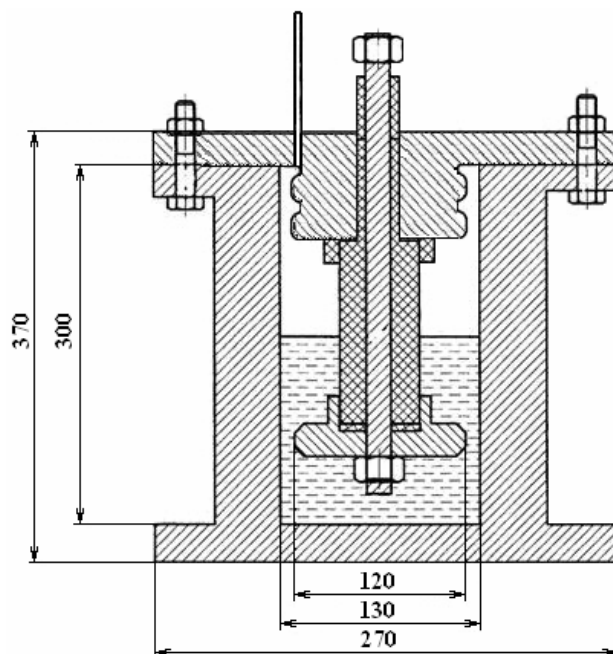


Рис.2. Схема реактора для синтеза наноуглерода

В качестве органической жидкости выбирались жидкости с различным числом атомов углерода C_n ($n = 2-20$), такие, как этиловый спирт, глицерин, гексан, уайт-спирит, керосин, газойль и др. Объем жидкости – 1,3 л. На разрядный промежуток в жидкости подавалось от 100 до 500 импульсов. Результатом обработки являлись деструкция углеродных цепей и синтез наноуглерода. После обработки полученный коллоидный раствор подвергался центрифугированию от 20 мин до 1 ч на центрифуге со скоростью вращения 3000 об/мин. Прозрачную жидкость отделяли, а осадок взвешивали. Оставшаяся жидкость подвергалась последующей многоциклической электроразрядной обработке и центрифугированию. Повторение циклов проводилось до тех пор, пока не достигалось отсутствие прибавки массы осадка. После полной многоциклической обработки полученный осадок высушивали. Образовавшийся ультрадисперсный порошок подвергали дальнейшим исследованиям на электронном микроскопе и рентгеновском дифрактометре.

Результаты эксперимента. Временные зависимости электроразрядных характеристик (ток и напряжение) для высоковольтного пробоя промежутка в органических жидкостях имеют типичный для процесса пробоя диэлектрических жидкостей вид. Характерная осциллограмма напряжения разряда представлена на рис. 3. Наблюдаемый устойчивый разброс времени задержки пробоя – от 10 до 100 мкс для данного разрядного промежутка не зависел от вида жидкости и не менялся в процессе многоимпульсной и многоциклической обработки. С увеличением зарядного напряжения генератора разброс смещался в сторону меньших времен. Ввиду малой длины разрядного промежутка сам процесс выделения энергии в плазменном канале имеет ярко выраженный колебательный характер. Согласно данным [10], для колебательных режимов разряда при пробое жидких диэлектриков реализуется наиболее высокая плотность внутренней энергии в канале разряда, а следовательно, и температура плазмы, что способствует термической деструкции углеводородных цепей в слоях жидкости вблизи плазменного канала.

На рис. 4–8 представлены зависимости массы получаемого наноуглеродного вещества от различных параметров. На рис. 4 представлена диаграмма массы осадка и высушенного порошка, полученных при обработке жидкостей с различным числом атомов углерода в цепочках при одинаковой введенной энергии. Из диаграммы следует, что более чем десятикратное увеличение массы осадка и двадцатикратное – массы сухого порошка наблюдается при переходе от жидкостей, содержащих 2 атома углерода в молекуле, к углеводородам, содержащим от 11 до 20 атомов в молекуле. Из диаграммы также видно, что потеря массы при сушке уменьшается в 3–5 раз, но с увеличением атомов углерода в молекуле разница снижается.

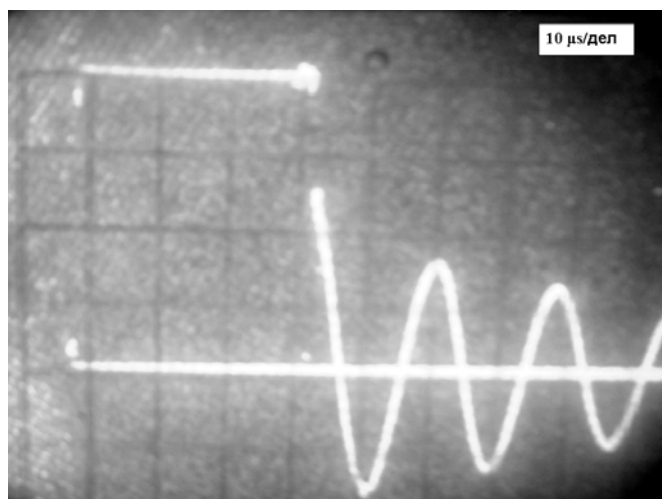


Рис.3. Типичная осциллограмма напряжения

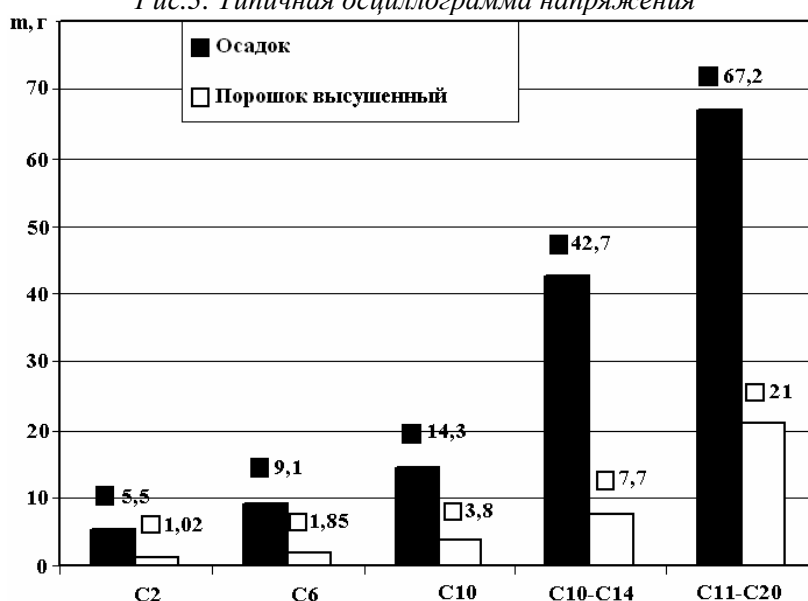


Рис.4. Полученные массы осадка и сухого порошка наночуглерода при $W_{\text{введ}} = 1040$ кДж для органических жидкостей с различным числом атомов углерода в молекулах

На рис. 5–6 приведены графики зависимостей прибавки массы наночуглерода Δm (а) и полной массы m (б) в процессе циклической обработки (один цикл соответствует 100 единицам $W_{\text{введ}}/W_0$, где $W_{\text{введ}}$ – введенная энергия в процессе цикла обработки) для углеводородных жидкостей с высоким числом n в молекуле C_nH_m при запасенной энергии генератора $W_0 = 3,468$ кДж (рис. 5), и для жидкостей с низким числом n при $W_0 = 1,734$ кДж (рис. 6). Прибавка массы Δm определялась как $\Delta m = m_{i+1} - m_i$, где m_i, m_{i+1} – масса осадка, полученная при предыдущих и последующих циклах обработки. Характерной особенностью зависимостей для Δm является пик, достигаемый на первых циклах обработки (для большинства углеводородов именно в первом цикле), после которого наблюдается сначала уменьшение количества синтезированного наночуглерода, а затем увеличение прибавки массы, причем второй пик меньше первого. Далее следует монотонный спад, ведущий практически к полному прекращению прибавки массы. С уменьшением n второй пик становится заметно меньше первого (C_6) и совсем отсутствует для C_2 . Полное прекращение прибавки массы Δm для жидкостей с низким числом n достигается за небольшое число циклов, которое существенно увеличивается с ростом числа атомов в цепях углеводородов. На графиках массы в зависимости от $W_{\text{введ}}/W_0$ наблюдается снижение угла наклона кривой по сравнению с началом процесса синтеза наночуглерода. Также видно, как с ростом числа циклов кривые входят в насыщение. При этом если для C_2 насыщение наблюдается после 5 циклов ($W_{\text{введ}}/W_0 = 500$), то при C_{10-14} – после 40, а для углеводородов с большим n максимум практически не был достигнут.

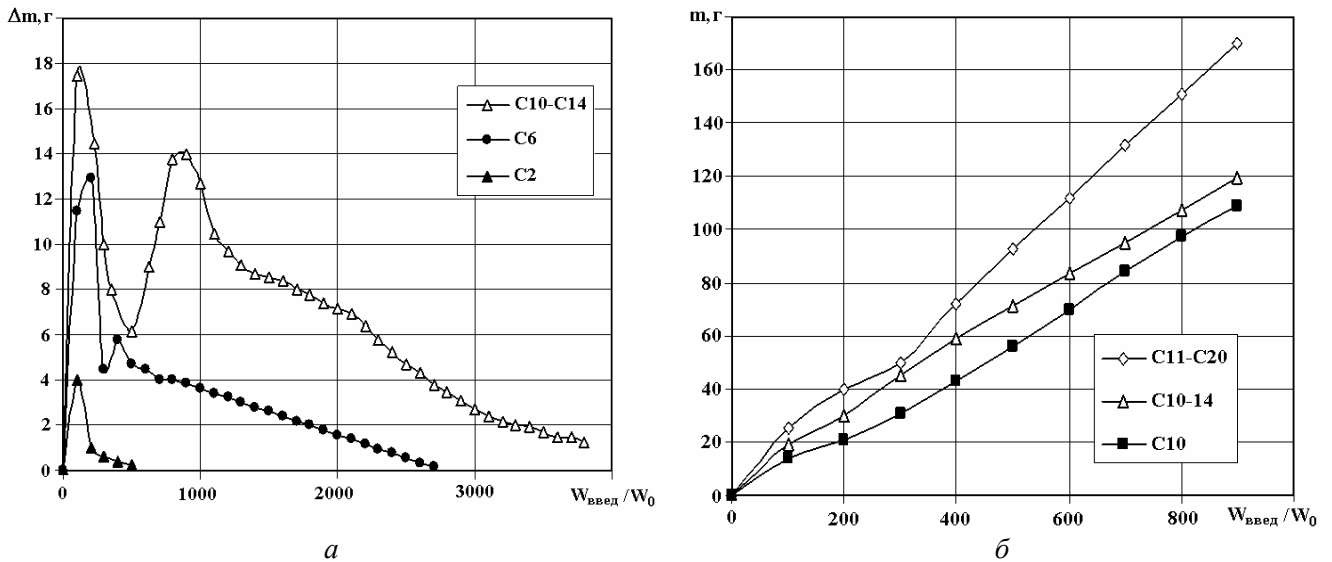


Рис. 5. Прибавка массы Δm (а) и массы осадка m (б) для различных углеводородных жидкостей в зависимости от введенной энергии ($W_0 = 3,468$ кДж)

На рис.7 приведены зависимости прибавки массы осадка Δm (а) и его массы m (б) для одной углеводородной жидкости – $C_{10}-C_{14}$ при различных запасенных энергиях генератора W_0 . Первый пик для зависимостей Δm определяется величиной W_0 . Но если для случаев $W_0 = 3,468$ кДж и $W_0 = 1,734$ кДж величина пика изменяется незначительно, то при $W_0 = 0,578$ кДж эта прибавка массы уменьшается в 3 раза по сравнению с наибольшим пиком. И дальнейшее поведение кривых имеет различный характер. При максимальной W_0 спад до минимума и достижение второго пика происходят плавно за 7–8 циклов (4 цикла – спад и 3–4 цикла – подъем), при $W_0 = 1,734$ кДж этот спад происходит за два цикла и при минимальной из рассмотренных W_0 спад практически не заметен, а прибавка Δm не изменяется после спада, плавно уменьшаясь до 0. Аналогичные зависимости от величины W_0 наблюдаются и на графиках изменения массы осадка m . Масса синтезированного нанокремнезема возрастает при увеличении запасенной энергии. При этом наклон кривых отображает характер зависимостей Δm и практически не отличается для больших энергий на первых трех циклах.

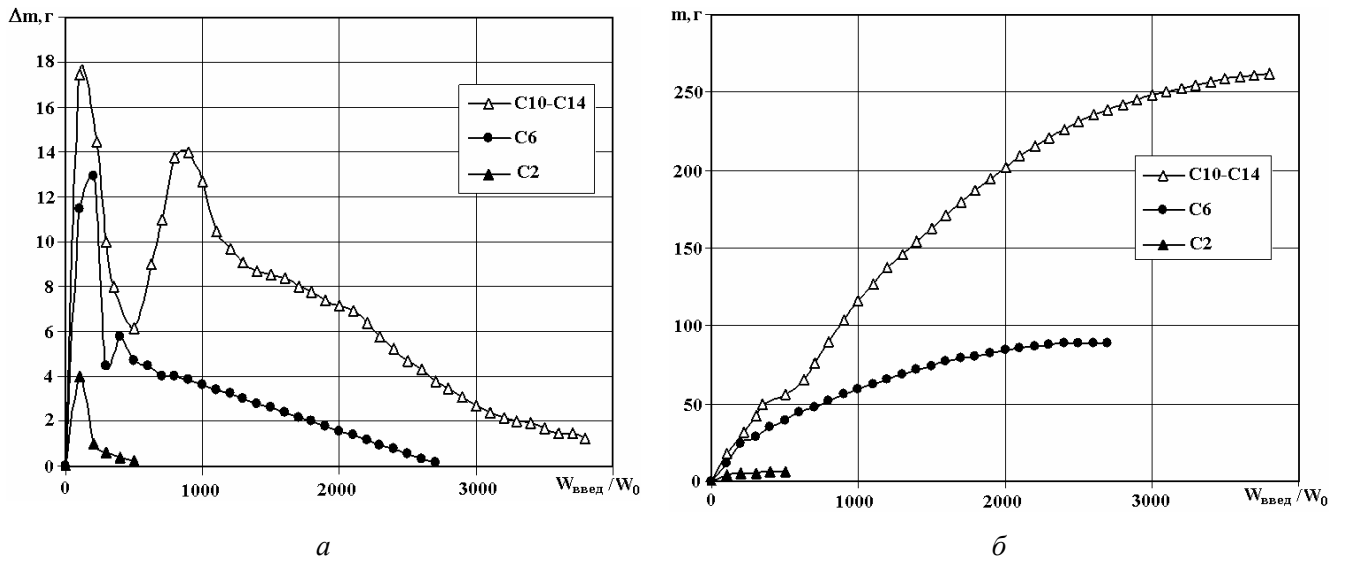


Рис.6. Прибавка массы Δm (а) и массы осадка m (б) для различных органических жидкостей в зависимости от введенной энергии ($W_0 = 1,734$ кДж)

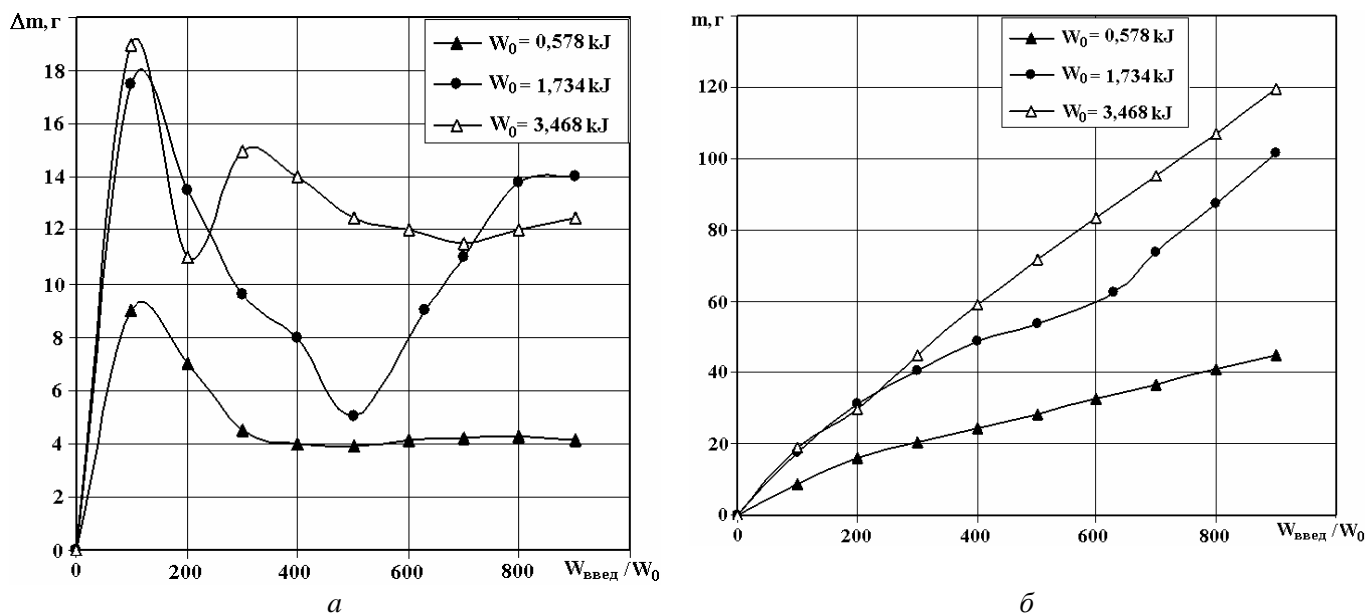


Рис.7. Исследование прибавки массы Δm (а) и массы осадка m (б) для углеводородной жидкости $C_{10}-C_{14}$ при различных W_0

В таблице приведены данные для полной выделенной массы нанюглерода и необходимого количества импульсов при $W_0 = 1,734$ кДж для синтеза различных углеводородов. Исследование проводилось до момента прекращения синтеза ($\Delta m \approx 0$).

Полная масса нанюглерода

n	m , г	N , имп
2	6,3	600
6	89,2	2000
10	198	3290
10–14	267	4500
11–20	448	6200

Из таблицы видно, что отличие в выходе полной массы нанюглерода достигает двух порядков для веществ с большим и малым количеством атомов углерода в молекуле, при этом время электроразрядной обработки (количество импульсов) значительно увеличивается.

После того как нанюглеродный материал высыхал, его подвергали химической очистке от частиц металла и исследовали. На рис. 8 представлено характерное электронно-микроскопическое изображение полученного материала с разрешением 200 нм. На снимке видно, что величина глобул (порядка 200 нм), из которых состоят частицы порошка, подтверждает наноразмерный характер полученного материала. Из дифрактограммы нанюглеродного материала (рис. 9) следует, что кроме пиков C , соответствующих нанюграфиту, наблюдаются пики, соответствующие кубическому нанюалмазу D и лонсдейлиту L . Нанюалмаза в порошке примерно 10 %.

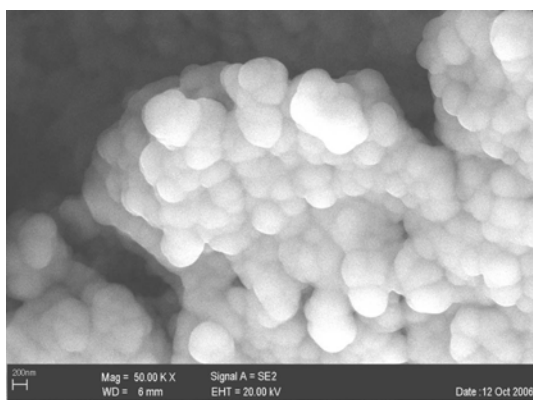


Рис.8. Электронно-микроскопическое изображение наноуглеродного материала, полученного при обработке углеводородной жидкости $C_{10}-C_{14}$

Обсуждение результатов. Приведенные результаты по закономерностям прибавки массы наноуглерода в процессе многоциклической обработки говорят о том, что только определенные фракции углеводородных жидкостей способны трансформироваться в твердую фазу – наноуглерод, масса которого существенным образом определяется количеством атомов углерода в молекулах, выделяющихся в плазменном канале в течение одного импульса энергией, и количеством циклов обработки. На это же указывает характер зависимостей Δm , показывающий, что в первую очередь происходит деструкция легких молекул, а затем – тяжелых. Это, возможно, сказывается и на свойствах материала, то есть материал, полученный при первых циклах обработки, может отличаться от полученного при последующих.

Условия проводимых экспериментов совпадают с диапазоном физико-химических параметров, обуславливающих высокую вероятность спонтанного возникновения новой углеродной фазы – наноалмаза [11, 12]. Для образующейся в таких условиях новой фазы характерно то, что она может быть аморфной или нанокристаллической, размеры кристаллитов весьма существенно зависят от параметров процесса, и, наконец, образующиеся структуры склонны к релаксации в случае несоблюдения условий «заковки». Сферическая форма наночастиц углерода позволяет предположить, что их рост происходит вследствие коалесценции углеродных кластеров, а не за счет диффузии отдельных атомов углерода. Кроме термодинамических условий на синтез алмаза могут оказывать влияние специфические особенности ударно-волнового сжатия на фронте ударной волны, способствующие разрыву химических связей в молекулах кластеров. Зародыши алмазной фазы из нескольких атомов углерода могут возникать непосредственно за фронтом ударной волны, когда химические реакции практически не начались. В этом случае определяющее значение имеет степень гибридизации исходного углеродсодержащего вещества [13].

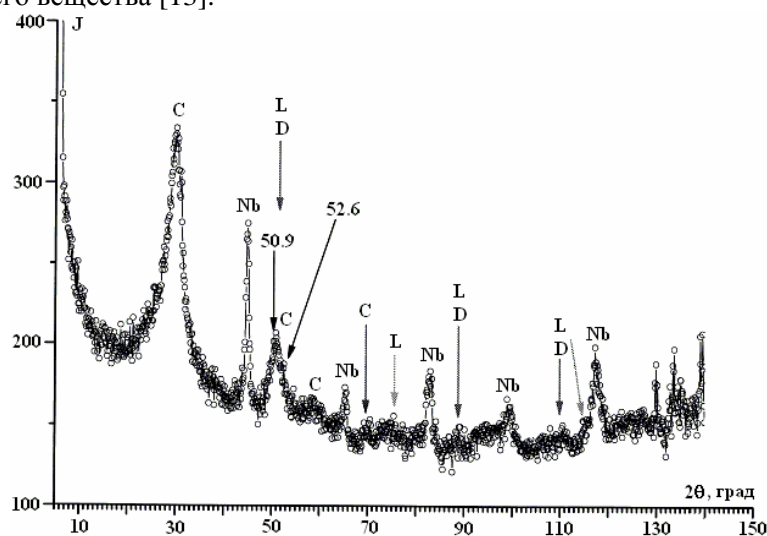


Рис.9. Дифрактограмма наноуглеродного материала (C – графит, D – алмаз, L – лонсдейлит, Nb – подложка)

Хотя глобулы наноуглерода и являются наноразмерными (~200 нм), тем не менее они достаточно велики для использования в тонких нанотехнологиях. Для устранения этого недостатка в дальнейшем предполагается прибегнуть к проточной системе электроразрядной обработки органических

жидкостей в малых объемах с удалением наноуглерода из зоны реактора. Тем не менее, по мнению авторов, такой материал может найти применение в ряде технологий, где размер частиц не столь критичен.

Выводы. Проведенные экспериментальные исследования показали возможность эффективно-го синтеза наноуглерода в макроколичествах за короткие интервалы времени при электроразрядном воздействии на органические жидкости. В составе наноматериала обнаружены в достаточных количествах наноалмаз и лонсдейлит, что позволяет говорить о перспективности данного метода и его конкурентоспособности с другими известными методами (детонационным и электровзрывным). Исследованные закономерности получения наноуглерода при многоциклической электроразрядной обработке показали существенные изменения прибавки массы материала с увеличением циклов. Масса получаемого наноуглерода существенным образом зависит от количества атомов углерода в органических жидкостях, выделяющихся в плазменном канале в течение одного импульса энергии, и количества циклов обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структура углерода // Успехи физических наук. 1995. № 9. С. 976–1009.
2. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / Пер. с английского. М.: Техносфера. 2003. 335 с.
3. Чурилов Г.Н. Обзор методов получения фуллеренов // Материалы 2-й межрегион. конф. «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» / Красноярск, КГТУ, 5–7 октября 1999 г. / Красноярск, 1999. С. 77–87.
4. Мекалова Н.В., Кузеев И.Р. Способ получения фуллеренов C_{60} из тяжелых остатков нефтепереработки // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, посвященный 250-летию отечественной химической науки: Сб. С.-Петербург. 1998. Ч.2. С. 397.
5. 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.
6. Kingsuk Mukhopadhyay, Akira Koshio, Toshiki Sugai, Nobuo Tanaka, Hisanori Shinohara, Zoltan Konya, Janos V. Nagy, Bulk production of quasi-aligned carbon nanotube bundles by the catalytic chemical vapour deposition (CCVD) method // Chemical Physics Letters. 1999. V 302. N 1–2. 2 April. P. 117–124.
7. Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. Синтез алмаза при динамическом нагружении органических веществ // Доклады АН СССР. 1988. Т. 303. № 3. С. 625–527.
8. Мальков И.Ю., Филатов Л.И., Титов В.М. и др. Образование алмаза из жидкой фазы углерода // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29. № 4. С. 131–134.
9. Вовченко А.И., Кучеренко В.В., Шамко В.В. Особенности пространственно-временной эволюции парогазовых полостей, генерируемых подводным искровым разрядом // Журн. прикладной механ. и техн. физ. 1978. № 6. С. 58–64.
10. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев: Наукова думка, 1986. 208 с.
11. Кускова Н.И., Гордиенко В.И., Разменов Е.П., Хайнацкий С.А.. Исследование возможности синтеза искусственных алмазов при электровзрыве графитовых проводников в жидкости // Электронная обработка материалов. 2006. № 3. С. 153–160.
12. Патент 77370 України, МПК (2006) C01 B 31/06. Спосіб одержання порошку синтетичного ультрадисперсного алмазу / О.І.Вовченко, В.І.Городян, Н.І.Кускова, Є.П.Разменов, І.С.Швець (Україна).- № 200512866; Заявл. 30.12.2005; Опубл. 15.11.2006; Бюл. № 3. - 3 с.
13. Титов В.М., Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // Доклады АН СССР. 1988. Т.303. № 3. С.117–126.

Поступила 04.12.06

Summary

The principle possibility of nanosize carbon material's synthesis in macroamounts for the short intervals of time by the method of electro-explosion in a liquid is shown. Conformities to the law of nanocarbon's producing at multicyclic treatment are explored, they showed swaying, falling practically to the zero, character of increasing of materials mass with increasing of cycles. Mass of produced nanocarbon is determined by the amount of atoms in the chains of hydrocarbons, by the selected energy in a flaming channel during the one impulse and quantity of cycles of treatment.