

Л. З. БОГУСЛАВСКИЙ, канд. техн. наук, зав. отд., ИИПТ НАН Украины, Николаев;

Д. В. ВИННИЧЕНКО, мл. науч. сотр., ИИПТ НАН Украины, Николаев;

Н. С. НАЗАРОВА, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., ИИПТ НАН Украины;

Л. Е. ОВЧИННИКОВА, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., ИИПТ НАН Украины

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА АМОРФНОГО НАНОУГЛЕРОДА ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯД- НЫМ МЕТОДОМ ИЗ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Проведен анализ физических процессов и оценка типов синтезированного наноуглерода из газообразных углеводородов с разной степенью гибридизации в результате высокочастотной высоковольтной электроразрядной обработки.

Ключевые слова: синтез наноуглерода, степень гибридизации, высокочастотная высоковольтная электроразрядная обработка.

Введение. Промышленное производство углеродсодержащих наноматериалов, которые находят широкое применение в различных областях науки и техники благодаря сочетанию свойств и параметров, недостижимых для традиционных моно- и поли- кристаллических структур, сдерживается несовершенством методов их синтеза. С целью поиска физико-технических путей получения аморфного наноуглерода в результате плазмохимического синтеза из газообразных углеводородов проведен анализ высокочастотного высоковольтного электроразрядного метода синтеза.

Анализ предварительных исследований подтверждает возможность получения твердой углеродной сажи при электроразрядном воздействии высокочастотной дуги на газообразные углеводороды, при этом устраняются трудоемкие операции сушки, очистки и разделения по качественному и фракционному составу полученного наноуглерода. Установлено, что для синтеза наноуглерода из газообразных углеродсодержащих сред необходимо использовать неравновесную плазму, то есть создавать специальные условия синтеза [1]. В Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины создана экспериментальная установка для плазмохимического синтеза наноуглерода из газообразного углеродсодержащего сырья посредством его высокочастотной разрядноимпульсной обработки, с помощью которой можно исследовать различные режимы синтеза [2].

Основные особенности данного метода получения аморфного наноуглерода заключаются в следующем [3]:

– при воздействии на газовое углеводородное сырье неравновесной плазмой дуги протекают физико-химические реакции разложения углеводо-

рода и создаются условия для синтеза углеродных наноматериалов;

– для обеспечения условий увеличения вероятности спонтанной кристаллизации углерода в различные аллотропные формы используют переменный ток частотой до 100 кГц и формируют импульсно - периодическую дугу с различными формами импульсов;

– меняя электрические параметры разрядного контура получают электродинамические и термодинамические характеристики неравновесной дуги, необходимые для создания углеродных материалов заданной наноструктуры с малым статистическим рассеянием их свойств.

Целью работы является исследование физико-технических процессов синтеза наноуглерода в результате высокочастотной электроразрядной обработки газообразных углеводородов для прогнозирования типов продуктов синтеза.

Материалы исследований. Исходным сырьем для получения наноуглеродных материалов, как показали проведенные прежде исследования [4], могут служить газы из гомологического ряда метана (алканов, C_nH_{2n+2} с sp^3 – гибридизацией), ряда этилену (алкенов, C_nH_{2n} с sp^2 – гибридизацией) и ряда ацетилена (алкинов, C_nH_{2n-2} с sp – гибридизацией). Существуют экспериментальные данные, которые свидетельствуют о влиянии степени гибридизации сырья на конечный продукт [5]. Поэтому можно ожидать, что в первом случае из-за sp^3 - гибридизации связей в молекулах исходного сырья можно прогнозировать получение в основном алмазоподобных наноуглеродных материалов. Во втором случае из-за sp^2 - гибридизации можно прогнозировать получение фуллеренов и нанотрубок. И в третьем случае из-за sp - гибридизации – получение карбинов. Если в сырье присутствуют газы разных степеней гибридизации, то возможно образование структур со смешанным типом ближнего порядка [6].

Анализ физико-химических процессов в газообразном углеводородном сырье при действии на него разрядных токов показывает возможность реакций, в результате которых образуются углеродные материалы разных аллотропных форм. Действие высоковольтных импульсных разрядов на газообразные углеводороды приводит к химическим реакциям, которые отличаются от реакций пиролиза углеводородов. Это обусловлено локализацией высокой напряженности электрического поля в газообразной углеводородной среде в приэлектродных областях, которое создается высоковольтным генератором. При этом наблюдается деструкция углеводородов с гетеролитическим и гомолитическим разрывом связей как С-С так и С-Н с наработкой ионов и активных радикалов и последующим их преобразованием. Для гетеролитического разрыва требуется энергия, которая в 3-4 раза превышает энергию, необходимую для гомолитического разрыва связей.

При гомолитическом разрыве связей С - С в алканах, который широко исследован для процесса разложения нефти, образуются свободные радикалы (R), которые могут претерпевать следующие преобразования:

- замещение ($R \cdot + R1 - R2 \rightarrow R - R1 + R2$);
- распад ($R \cdot \rightarrow R1 + M$);
- рекомбинация ($R \cdot + R1 \cdot \rightarrow R - R1$);
- изомеризация с миграцией неспаренного электрона от первого до пятого атома С ($1-rn \cdot \rightarrow 5-rn$);
- диспропорционирование ($2 R \cdot \rightarrow M1 + M2$) (M - молекулярные продукты).

Вторичные цепные реакции разложения молекул происходят таким образом, что преобладающим продуктом в плазмохимическом процессе становится водород, что в свою очередь приводит к образованию в разрядном промежутке непредельных (ненасыщенных) углеводородов.

Таким образом, деструкция молекул алканов может привести к изменению степени гибридизации атомов углерода с sp^3 на sp^2 и sp и к образованию смеси углеводородных газов.

Наличие в разрядном промежутке сырья с разными типами гибридизации, в том числе образовавшихся в процессе разряда, является предпосылкой получения сложных структур с переходным типом гибридизации или с луковичной структурой (onion-like).

С целью проверки теоретических предпосылок образования при электроразрядной обработке газообразных углеводородов различных углеродных наноструктур были исследованы физические процессы, происходящие при высоковольтном высокочастотном разряде в газообразных углеводородах.

Исследования проводились на экспериментальной установке для плазмохимического синтеза наноуглерода из газообразного углеродсодержащего сырья посредством его высокочастотной разрядноимпульсной обработки, созданной в Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины, которая позволяет создавать различные условия для синтеза, а также имеет систему мониторинга процесса для контролирования параметров плазмохимической реакции в реальном времени [7].

В начале электроразрядной обработки напряженность электрического поля достигает $4 \cdot 10^7$ В/м и является причиной фотодиссоциации молекул углеводородов, которая вносит свой вклад у образование неравновесной плазмы между электродами. При этом наблюдается разрыв ковалентных связей углеводородов по линии С-С и С-Н. Высокая напряженность способствует возникновению высокоэнергетических электронов, которые обеспечивают преимущественно гетеролитический разрыв ковалентных связей, энергия которого приблизительно в три раза выше, чем энергия необходимая для гомолитического разрыва ковалентных связей. При этом образуются ионы обеих полярностей, что значительно повышает проводимость плазменного шнура и является причиной резкого увеличения разрядного тока. Типичные осциллограммы тока и напряжения при этом процессе показаны на рис. 1.

Импульс тока имеет дельтовидную форму и ширину до 100 нс, напряжение на разрядном промежутке во время разряда снижается от 20 кВ при-

близительно до 2 кВ, а потом в течении 10 мкс медленно снижается при небольшом разрядном токе. Время протекания разрядного тока является недостаточным для интенсивного образования нанокуглеродных структур, что подтверждается практическим отсутствием продуктов реакции при этом режиме. Очевидно, при таком режиме обработки газообразных углеводородов имеют место преимущественно реакции гетеролитического разрыва и присоединения, с образованием новых углеводородов по соответствующим реакциям с нарботкой молекул с разными типами гибридизации. Излишки энергии выделяются в виде тепла.

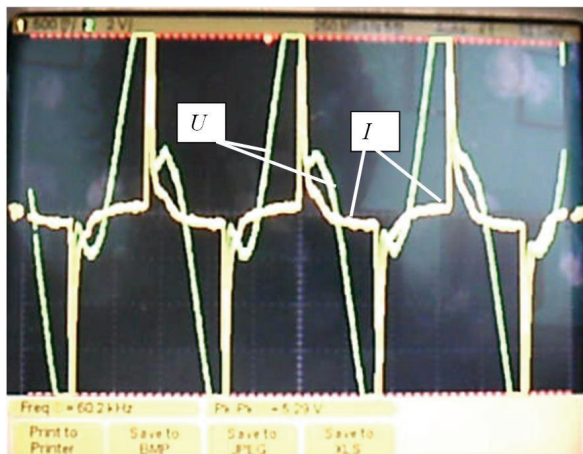


Рисунок 1 – Осциллограммы напряжения и тока при создании неравновесной плазмы (10 мкс/дел., 2кВ/ дел.)

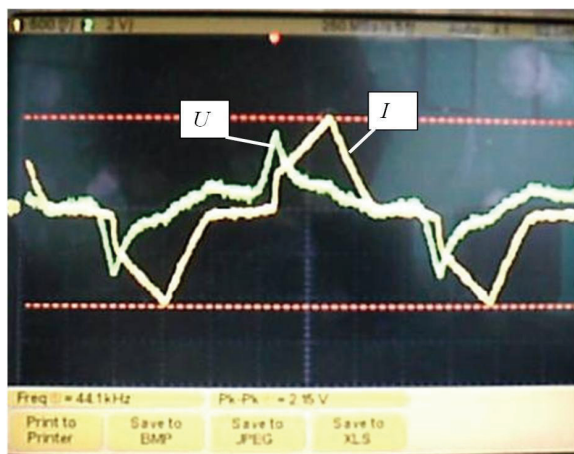


Рисунок 2 – Осциллограммы напряжения и тока при синтезе нанокуглерода (5 мкс/дел., 2кВ/дел.)

При таком режиме выделения энергии в разрядном промежутке повышается температура, и за половину разрядного периода генератора импульсов разрядный промежуток целиком не деионизируется. Поэтому после несколько сотен периодов разрядный промежуток начинает пробиваться при напряжении близком к 2 кВ. Энергия электронов, обусловленная сниженной напряженностью электрического поля, недостаточна для гетеролитического разрыва ковалентных связей, поэтому наблюдается преимущественно гомолитический разрыв и деструкция углеводородов по линии связей как С-С так и С-Н с наработкой активных радикалов и следующим их преобразованием соответственно типу реакций.

При этом наблюдается увеличение ширины импульса разрядного тока почти в 100 раз (рис. 2) и создаются условия для синтеза нанокристаллических структур.

Выводы. Проведенный анализ преобразований газообразных углеводородов под действием высоковольтных разрядных импульсов показал, что обработка углеводородов высокочастотным электроразрядным методом приводит к изменению степени гибридации атомов углерода с sp^3 на sp^2 и sp и к образованию смеси углеводородных газов.

Исследование физических электроразрядных процессов синтеза аморфного углерода показывает, что при разработанном методе реализуются несколько механизмов деструкции углеводородов, имеют место как гетеролитический, так и гомолитический разрыв ковалентных связей.

Анализ синтезированного аморфного нанокристаллического углерода показал, что разработанный метод синтеза позволяет получить чистый углерод с малым рассеянием размеров. Отсутствие примесей позволяет исключить операцию очистки нанокристаллического углерода при применении разработанного метода и делает его инновационно привлекательным.

Показана возможность вести целенаправленный поиск режимов получения нанокристаллических материалов различных аллотропных форм и размеров путем варьирования электрических и гидродинамических параметров источника плазмы и изменения условий протекания реакции с помощью переменного тока частотой до 100 кГц и формируя импульсно-периодическую дугу с различными формами импульсов. Обеспечивая необходимые электродинамические и термодинамические характеристики неравновесной дуги можно создавать углеродные материалы заданной наноструктуры.

Работа выполнена при частичной поддержке совместного проекта ГФФИ Украины (Ф 41/220 – 2012) и Белорусского РФФИ (Т11К – 130).

Список литературы. 1. *Богуславский Л.З.* О возможности синтеза нанокристаллического углерода при высокочастотном импульсно-периодическом электроразрядном воздействии на газообразные углеводороды // *Электронная обработка материалов.* – 2010. – № 4. – С. 73-82. **2.** *Богуславский, Л. З.* Экспериментальная установка для управляемого плазмохимического синтеза нанокристаллического углерода из газообразного сырья с системой контроля параметров / *Л. З. Богуславский, Н. С. Назарова, С. С. Козы-*

рев, Л. Е. Овчинникова, Д. В. Винниченко, В. В. Диордийчук // Технічна електродинаміка. Тем. вип. «Силова електроніка та енергоефективність». – 2011. – Ч. 1. – С. 326-331. 3. Пат. 95543 Україна МПК С01В 31/02 (2006.01), Н05Н 1/24 (2006.01), Н05Н 1/32 (2006.01). Спосіб одержання вуглецевих наноматеріалів (варіанти) / Л.З.Богуславський, Д.В.Винниченко, Н.С.Назарова (Україна); заявник і патентовласник ШПТ НАН України. – № а 2010 01186; заявл. 05.02.2010; Опубл. 10.08.2011 р., Бюл. № 15. – 9 с. 4. Рудь А.Д. Структура углеродных наноматериалов, полученных плазмохимическим синтезом из углеродсодержащих газов / А.Д. Рудь, И.М. Кирьян, Л.И. Иващук, Г.М. Зелинская, Л.З. Богуславский, Н.С. Назарова, Д.В. Винниченко // Физика импульсных разрядов в конденсированных средах: Материалы XV Международной научной конференции (15-19 августа 2011). – Николаев: КП «Миколаївська обласна друкарня», 2011. – 230 с. – С. 117-120. 5. Рудь А.Д. Электроразрядные методы синтеза УНМ и особенности их структурного состояния / А.Д.Рудь, Н.И.Кускова, В.Ю.Бакларь, Л.И.Иващук, Л.З.Богуславский, И.М.Кирьян // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2011. – Т. 75. № 11. – С. 1526-1532. 6. Рудь А.Д. Исследование структуры УНМ, полученных методами электроразрядной обработки углеродсодержащих газов / А.Д.Рудь, И.М.Кирьян, Л.З.Богуславский, Г.М.Зелинская, Н. С. Назарова, Д.В.Винниченко // Металлофизика, новейшие технологии. – 2011. – Т. 33. Спецвыпуск. – С. 111-115. 7. Богуславский, Л. З. Система мониторинга плазмохимического синтеза наноуглерода при высокочастотной разрядноимпульсной обработке газообразного углеродсодержащего сырья / Л. З. Богуславский, Н. С. Назарова, Л. Е. Овчинникова, Д. В. Винниченко, В. В. Диордийчук, С. С. Козырев // Вестник НТУ «ХПИ». Тем. вып. «Техника и электрофизика высоких напряжений». – № 49. – 2011. – Х.: НТУ «ХПИ». – С. 27 -35.

Поступила в редколлегию 22.10.2012

УДК 621.762.4:537.527.3:542.86

Физические процессы синтеза аморфного наноуглерода высокочастотным электроразрядным методом из газообразных углеводородов / Л. З. Богуславский, Д. В. Винниченко, Н. С. Назарова, Л. Е. Овчинникова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Техніка та електрофізика високих напруг. – Х.: НТУ «ХПІ», 2012. – № 52 (958). – С. 25-31. – Бібліогр.: 7 назв.

Проведений аналіз фізичних процесів і оцінка типів синтезованого нановуглецю з газоподібних вуглеводнів із різним ступенем гібридизації унаслідок високочастотної високовольтної електророзрядної обробки.

Ключові слова: синтез нановуглецю, ступенем гібридизації, високочастотна високовольтна електророзрядна обробка.

The analysis of physical processes and the evaluation of synthesized nanocarbon types of gaseous hydrocarbons with varying degrees of hybridization resulting from high frequency high voltage electric discharge processing.

Keywords: nanocarbon synthesis, the degree of hybridization, the high frequency high voltage electric discharge processing.