

Н.И. Кускова, А.Н. Ющишина, А.П. Малюшевская, П.Л. Цолин,
Л.А. Петриченко, А.А. Смалько

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

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

Использование электрического разряда для получения углеродных наноматериалов (УНМ) прочно заняло свою нишу среди других методов [1–3].

Основное достоинство этого метода заключается в том, что в качестве исходного сырья применяются жидкие углеводороды, не требующие специальных способов подачи в реакционную зону, процесс осуществляется при нормальном давлении и комнатной температуре. Кроме того, разрядно-импульсные технологии, основанные на электрическом разряде в жидкости, имеют хорошо разработанные теоретическую [4] и электротехническую базы [5].

Получаемые углеродные материалы, находятся в основном в твердой фазе, а значит, легко выделяются из исходного сырья традиционными методами, такими, как центрифугирование и фильтрование.

Целью данной работы являлось изучение количественных закономерностей процесса электроразрядной деструкции жидких углеводородов с различным содержанием атомов углерода, а также с разной степенью гибридизации атома углерода.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований были выбраны такие вещества: гексан (ч.д.а.), циклогексан (ч.д.а.), циклогесанон (ч.), бензол (ч.д.а.), керосин ТС-1 (ГОСТ 10227-86), уайт-спирит (ГОСТ 3134-78), соляровое масло (ГОСТ 305-82).

Схема разрядной установки приведена на рис. 1. Опыты проводили при следующих электрических параметрах: рабочее напряжение варьировали от 3 до 35 кВ, энергия в импульсе составляла от 100 Дж до 10 кДж.

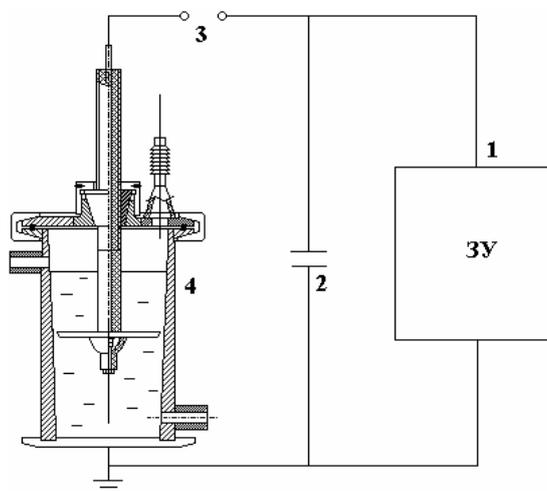


Рис. 1. Схема разрядной установки. 1 – зарядное устройство, 2 – импульсный емкостной накопитель энергии, 3 – коммутатор, 4 – разрядный реактор

Для выяснения изменения состава органических жидкостей в процессе их электроразрядной обработки измеряли показатели преломления (n_D) с помощью рефрактометра универсального лабораторного УРЛ ТУ 25-05-1540-74.

Масс-спектры газов, адсорбированных полученными порошками, регистрировали с помощью масс-спектрометра МИ 1201В. Для осуществления десорбции этих газов порошкообразные образцы нагревали в вакууме. Ионизацию газа в ионном источнике спектрометра осуществляли пучком электронов с энергией 70 эВ. Измерения проводили в интервале $1 \leq m/z \leq 250$, где m/z – отношение массы иона к его заряду, а.е.м.(атомная единица массы).

Выход углеродных наноматериалов определяли гравиметрически после предварительного центрифугирования полученной суспензии (3000 об/мин) и удаления остатка исходной жидкости высушиванием порошка до постоянного веса при температуре 80–100 °С.

Результаты и их обсуждение

При воздействии мощных электроразрядных импульсов тока на жидкие углеводороды возникает область высокого давления и температур, в которой происходят деструкция и разложение молекул углеводородов, их конечными продуктами являются углерод в твёрдой фазе и водород – в газообразной. При этом углерод может выделяться в разных аллотропных модификациях, тип последних, на наш взгляд, должен зависеть от исходного сырья. Можно предположить, что синтез фуллеренов, углеродных нанотрубок, алмаза или карбина из органических соединений, имеющих степень гибридизации одинаковую или близкую к степени гибридизации получаемого материала, будет происходить с минимальными затратами энергии.

В табл. 1 представлены результаты исследований по влиянию длины углеродного скелета жидких углеводородов на выход твердофазных углеродных материалов.

Хорошо видно, что с увеличением длины углеродной цепи выход конечного продукта возрастает практически прямо пропорционально при одних и тех же энергетических затратах. Поэтому если целевым конечным продуктом является смесь углеродных наноматериалов, то в качестве исходного сырья можно рекомендовать соляровое масло. Однако для получения конкретных аллотропных модификаций углерода – фуллеренов, наноалмазов, карбина – необходимо использовать сырьё со степенью гибридизации атома углерода, аналогичной той, которая имеет место в целевом продукте [6].

Таблица 1. Зависимость выхода УНМ от источника углерода при электроразрядной обработке органической жидкости

Источник угле- рода	Количество атомов в моле- куле	Вес сырья, кг	Вес УНМ после ультрацентрифуги- рования, кг	Вес высу- шенного УНМ, кг	Выход УНМ, %
Гексан	6	0,660	0,150	0,015	2,27
Уайт-спирит	10	0,600	0,200	0,023	3,83
Керосин	от 10 до 14	0,660	0,330	0,040	6,06
Соляровое масло	от 11 до 20	0,720	0,380	0,067	9,30

С целью выяснения механизма протекания процесса деструкции углеводородов под действием электрического разряда нами были измерены показатели преломления обрабатываемых жидкостей до и после такого воздействия. Данные этих измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2. Показатели преломления nD углеводородных жидкостей до и после электроразрядной обработки, измеренные при 20 °С

Источник углерода	Число импульсов	nD до обработки	nD после обработки
Гексан	1100	1,3832	1,3841
Циклогексан	7200	1,4261	1,4296
Циклогексанон	7200	1,4502	1,4502
Бензол	7200	1,5008	1,5037
Керосин	300	1,4406	1,4425
Керосин	1000	1,4406	1,4444

Уайт-спирит	1000	1,4441	1,4439
Соляровое масло + +керосин (1:1)	300	1,4529	1,4541
Соляровое масло + +керосин (3:1)	100	1,4589	1,4595
Соляровое масло + +керосин (3:1)	300	1,4589	1,4590
Соляровое масло + +керосин (3:1)	500	1,4589	1,4599

Незначительные изменения показателя преломления углеводородов свидетельствуют о том, что в процессе электроразрядной обработки образования других жидких углеводородов с меньшим числом атомов С не происходит. То есть образование углеродных материалов происходит, по-видимому, путем полного дегидрирования молекул алканов и может быть представлено таким суммарным уравнением: $C_nH_{2n+2} \rightarrow nC + (n+1)H_2$.

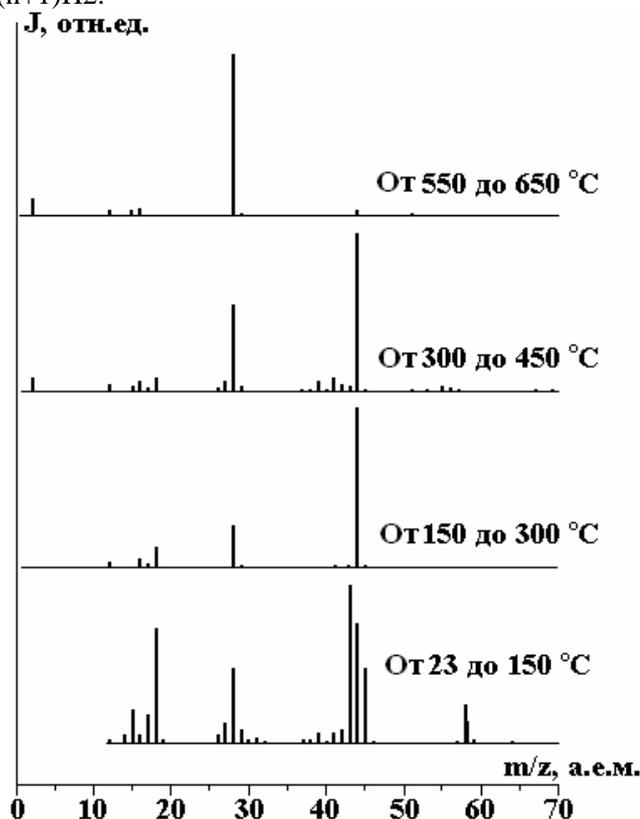


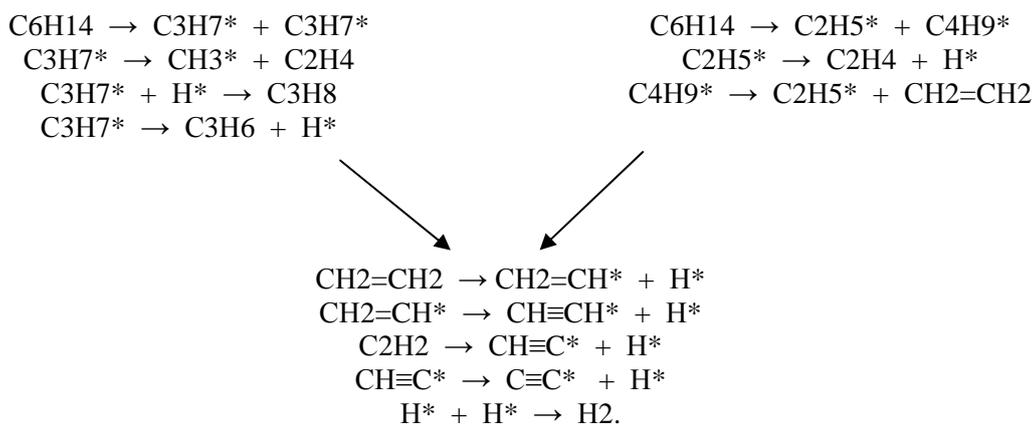
Рис. 2. Масс-спектры газов, выделяемых исследуемым образцом (все спектры нормированы на пик с максимальной интенсивностью)

С целью выяснения состава газообразного продукта нами были выполнены исследования масс-спектров газов, адсорбированных углеродным порошком.

На рис. 2 представлены масс-спектры газов порошка, полученного при электроразрядной обработке керосина. Данные масс-спектрологии позволяют сделать вывод о наличии следующих газообразных веществ, адсорбированных на твердофазный материал: H_2 ($m/z=2$), H_2O ($m/z=18$), C_2H_4 ($m/z=28$), C_3H_6 ($m/z=42$), C_3H_8 ($m/z=44$).

Наличие водорода подтверждает протекание процесса дегидрирования алканов, однако наличие газообразных углеводородов (C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8) свидетельствует о более сложном механизме

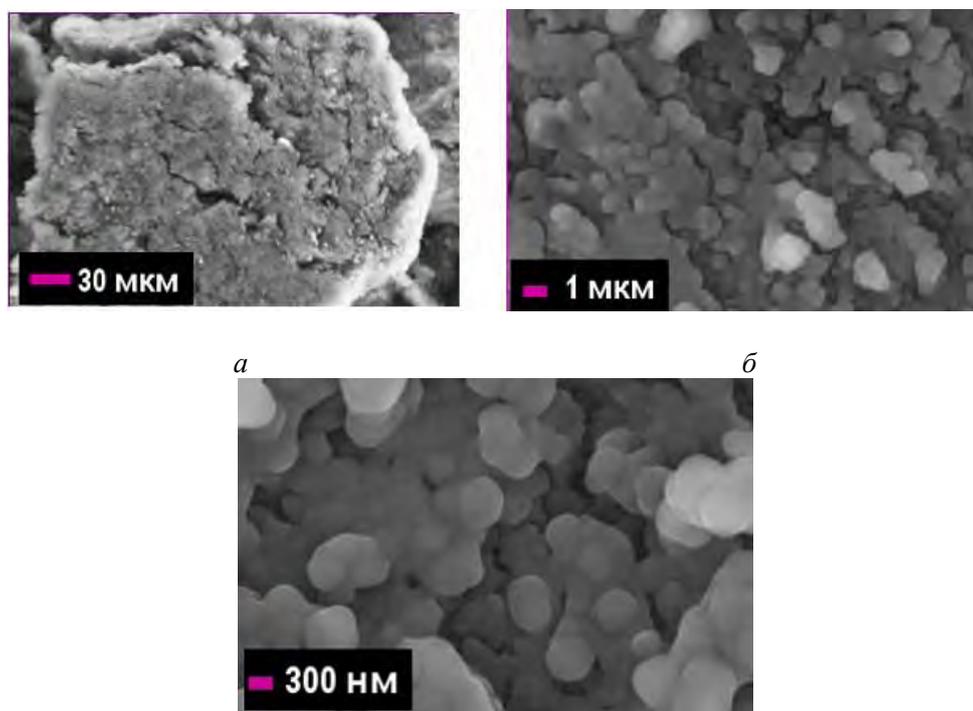
этого процесса. На основании полученных данных, а также принимая во внимание тот факт, что реакции с участием алканов протекают в основном по свободно-радикальному механизму, схему процесса электроразрядной деструкции на примере н-гексана можно представить в виде



(H^* , CH_3^* , C_2H_5^* , C_3H_7^* , C_4H_9^* – радикальные частицы).

Данная схема объясняет как образование твердой фазы С – УНМ, так и состав газообразной фазы. Характерно, что реализация этой схемы приводит к изменению в процессе обработки степени гибридизации атомов углерода с sp^3 (C-C) на sp^2 (C=C) и sp (C≡C). Это должно сказаться на фазовом составе получаемых углеродных наноматериалов.

Из приведенных на рис. 3 типичных для УНМ микрофотографий (полученных электроразрядным методом) хорошо видно, что УНМ имеют развитую поверхность (удельная площадь поверхности составляет $\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$) и сложную иерархическую структуру с размером отдельных составляющих частиц $\sim 100\text{--}200 \text{ нм}$.



в

Рис. 3. Электронные микрофотографии продуктов электроразрядной обработки керосина: а – отдельная частица-агломерат, 30 мкм; б – частица, 1 мкм; в – частица, 300 нм

На рис. 4 приведены обзорные дифрактограммы УНМ, полученных в керосине (верхняя кривая), гексане (средняя кривая) и циклогексане (нижняя кривая), которые характеризуются широкими гало в районе $2\theta \approx 30^\circ$ в $\text{Co K}\alpha$ излучении, что является типичным для аморфных структур.

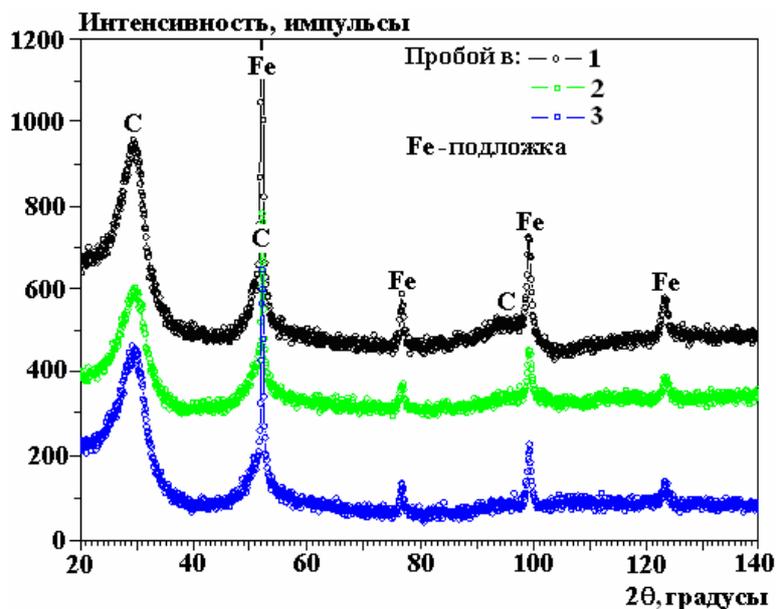


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы продуктов деструкции керосина (1), гексана (2) и циклогексана (3) в результате прохождения электроразрядных импульсов тока, $Co\ K\alpha$ излучение, Fe-подложка

Таким образом, процесс электроразрядной деструкции жидких углеводородов подчиняется следующим закономерностям. Валовой выход продукта увеличивается с ростом углеродной цепи исходного углеводородного сырья: деструкция углеводородов сопровождается образованием твердофазных углеродных материалов с аморфной структурой и газообразных продуктов, содержащих наряду с водородом низшие углеводороды разной степени насыщенности углеродных связей; жидкофазный продукт после обработки не содержит иных жидких углеводородов, кроме исходного.

Полученные данные необходимо учитывать при разработке разрядно-импульсных технологий получения углеродных наноматериалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат.45181 України, МПК 7 C01B 31/02. Спосіб одержання фулеренів / Л.З.Богуславський, Н.І.Кускова, В.А.Дюпін та ін. (Україна). - №2001064010; Заявлено 12.06.2001; Опубл. 15.07.2004, Бюл. № 7. – 3 с.
2. Патент 77346 Україна, МПК(2006) C01 B31/06, B01J3/06. Спосіб одержання порошку синтетичного ультрадисперсного алмазу / О.І.Вовченко, Н.І.Кускова, І.С.Швець, Ж.М.Іщенко, С.В.Петриченко, О.А.Якименко (Україна)). - №200503643; Заявлено 18.04.2005; Опубл. 15.11.2006, Бюл. № 11. 3 с.
3. Патент 77370 Україна, МПК(2006) C01 B31/06, B01J3/06. Спосіб одержання порошку синтетичного ультрадисперсного алмазу / О.І.Вовченко, В.І.Городян, Н.І.Кускова, Є.П.Разменов, І.С.Швець (Україна)). - №200512866; Заявлено 30.12.2005; Опубл. 15.11.2006, Бюл. № 11. 3 с.
4. Кривицкий Е.В. Динамика взрыва в жидкости. Киев: Наук. думка, 1986. 208 с.
5. Малюшевский П.П. Основы разрядно-импульсной технологии. Киев: Наук. думка, 1983. 272 с.
6. Рудь А.Д. Структурное состояние аморфного углерода, полученного методом электрического пробоя углеводородных жидкостей / Л.И. Иващук, Н.И. Кускова, Г.М. Зелинская, Н.М. Белый, В.Н. Уваров // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: XI Междунар. науч. конф., 25–31 августа 2009 г.: Тезисы докл. К.: АНУ, 2009. С. 542–543.

Поступила 08.12.09

Summary

The processes of electrodischarged destruction of liquid carbohydrogens for obtaining carbon nanomaterials have been studied. It has been shown, that the product yield increases with growth of carbon chain length. It has been established, that at the treatment both solid carbon nanomaterials and gas products are formed. The gas products consist of hydrogen and low molecular weight alkanes. At the processes hybridization of carbon atom is changed. This can be influence on the qualitative composition of obtaining carbon nanomaterials.