

Зависимость выхода углеродных наноматериалов от строения молекул органических жидкостей в процессе электроразрядной обработки

Н. И. Кускова, С. В. Петриченко, П. Л. Цолин, В. Ю. Бакларь

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: defr@iipr.com.ua, iipr@iipr.com.ua*

Экспериментально исследована зависимость выхода порошковых продуктов в процессе непрерывного электроразрядного синтеза углеродных наноматериалов и пиролизической переработки сопутствующих газовых смесей от строения и свойств сырья – жидких органических соединений: спиртов, ациклических и циклических предельных углеводородов.

УДК 620.3: 621.314

Электроразрядная обработка органических жидкостей благодаря возможности создания экстремальных условий, в первую очередь по температуре и давлению, приводит к деструкции и разложению молекул сырья с последующим образованием различных видов углеродных наноматериалов (УНМ), обладающих уникальными совокупными свойствами, и смеси газов (водорода и низших углеводородов) [1–4].

Возможность получения различных видов УНМ объясняется использованием органических жидкостей, отличающихся степенью гибридизации атомов углерода в молекуле и строением молекулы, а также изменением режимов энерговода. Вместе с тем по сравнению с известными методами получения УНМ (электродуговой, CVD, детонационный и др.) электроразрядный характеризуется простотой варьирования параметров электрического разряда, позволяющего в широком диапазоне изменять динамические условия синтеза, и отсутствием необходимости создания особых условий в реакторах (вакуумирование, использование инертных газов и др.).

Актуальными для развития электроразрядной технологии синтеза УНМ являются задачи управления процессом с целью увеличения выхода продукта, содержащего преимущественно один вид УНМ, и повышения эффективности переработки сырья. Их решение связано с необходимостью проведения исследований по определению зависимостей выхода, фазового состава и структурных характеристик синтезируемых материалов от вида выбранного органического сырья, режимов энерговода и технологических параметров обработки, результаты которых могут способствовать развитию представлений о механизмах электроразрядного синтеза.

Цель данной работы – исследование зависимости выхода порошков УНМ в процессах непрерывной электроразрядной обработки органических жидкостей и пиролиза образующихся га-

зов от количества атомов углерода в молекуле и строения молекул органических жидкостей.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве сырья были выбраны органические жидкости, которые относятся к циклическим и ациклическим насыщенным углеводородам, смесям углеводородов и спиртам. В частности, непрерывной электроразрядной обработке подвергались пентан, циклопентан, гексан, циклогексан, этанол, бутанол и керосин ТС-1 (смесь углеводородов). Такой выбор сделан на основании следующих соображений. Циклопентан и циклогексан имеют подобную скелетную формулу (содержат кольцо), в их молекулах атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, но молекулы жидкостей отличаются количеством атомов углерода. В каждой из пар циклопентан–пентан и циклогексан–гексан молекулы содержат одинаковое количество атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, но отличаются строением и количеством С-С и С-Н связей. Молекулы этанола и бутанола содержат разное количество атомов углерода и один атом кислорода, роль которого в промежуточных плазмохимических реакциях не определена.

Исследования проводились на установке для получения углеродных наноструктур (рис. 1) при одинаковых условиях: зарядное напряжение конденсаторной батареи U_0 ; емкость накопителя энергии (конденсаторной батареи) C ; объемная скорость циркуляции жидкости в гидросистеме экспериментальной установки $v_{об}$; частота следования разрядных импульсов f ; продолжительность электроразрядной обработки $\tau = 3600$ с.

Ширину кольцевого промежутка между анодом I и стенкой цилиндрической разрядной камеры (РК), одинаковую для всех экспериментов, выбирали из условий ее максимального значения, при котором формируется стабильный элек-

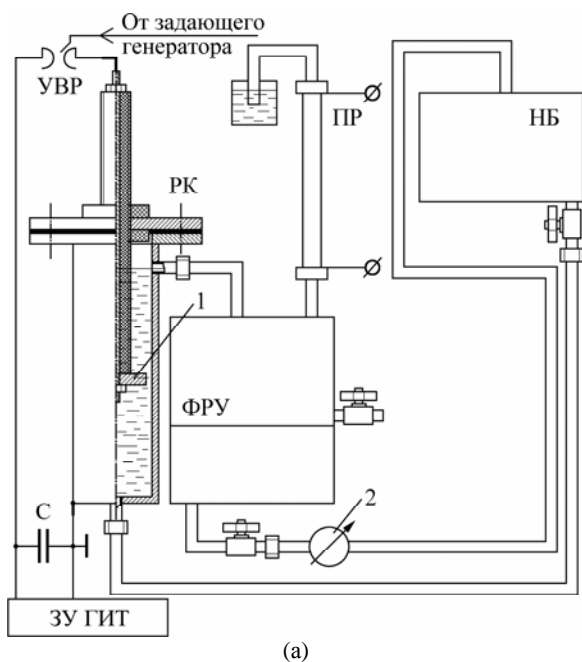


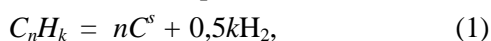
Рис. 1. Технологическая схема (а), внешний вид установки (б) и пиролизного реактора (в).

трический разряд в указанных жидкостях при данных параметрах разрядного контура. Частота следования разрядных импульсов определялась для выбранной объемной скорости циркуляции жидкости, осуществляемой насосом 2, при заданной толщине дискового анода 1. Это обеспечивало дозирование энергии электрических разрядов на конкретный объем жидкости во время ее протока из напорного бака (НБ) через кольцевой зазор в реакторе. Время обработки позволяло синтезировать УНМ в достаточных для исследования количествах.

Для получения УНМ в результате пиролиза смеси образующихся при электроразрядной обработке газов установка была дополнительно оснащена пиролизным реактором (ПР) с нагревательным элементом, помещённым в термостойкий корпус, и ёмкостью для сбора УНМ, верхняя часть которой соединена с нижней частью корпуса, а нижняя – трубопроводом для отвода газов с фильтрационно-разделительным устройством (ФРУ) [5].

Конструктивное исполнение установки дало возможность варьировать степень нагрева смеси газов от 700 до 1200 К, что позволило оптимизировать процесс их пиролизного разложения. Измерение температуры осуществляли термопарой многофункционального прибора Mastech MY64.

При действии электроразрядных импульсов тока на углеводороды или в процессе пиролиза углеводородов происходят деструкция молекул и отщепление атомов водорода по схеме



при этом углерод может выделяться в твёрдой фазе s в разных аллотропных формах.

Для теоретического расчёта максимальной массы наноглерода m_{meop} , которая может быть получена в результате плазмохимической реакции по схеме (1) вследствие электроразрядной обработки сырья массой m_c , рассчитывали молярные массы сырья $M_c = 12n+k$ и продукта $M_{np} = 12n$. Тогда

$$m_{meop} = m_c M_{np} / M_c = m_c \cdot 12n / (12n+k). \quad (2)$$

Практический выход наноглерода $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ рассчитывали, определяя экспериментально массу m_{np}^1 и выход γ_1 наноглерода, полученного в результате полной электроразрядной обработки органической жидкости, а также массу m_{np}^2 и выход γ_2 наноглерода, получаемого пиролизом смеси газов, если углерод выделен со всей массы сырья без остатка:

$$\gamma_{1,2} = m_{np}^{1,2} / m_{meop} = (1+k/12n)(m_{np}^{1,2}/m_c). \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Воздействие электроразрядных импульсов тока на спирты приводит к образованию смеси водорода и алкенов, в которых атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Поэтому в результате пиролизной обработки алкенов образуются углеродные нанотрубки (УНТ). Вес порошка наноглерода – УНТ, полученного в результате пиролизной переработки смеси газов, образующихся в процессе электроразрядной обработки этанола, в несколько раз превышает вес порошка аморфного углерода, полученного электроразрядной обработкой из жидкости (рис. 2).

Обратный результат получен при обработке керосина. Вес порошка наноглерода, получен-

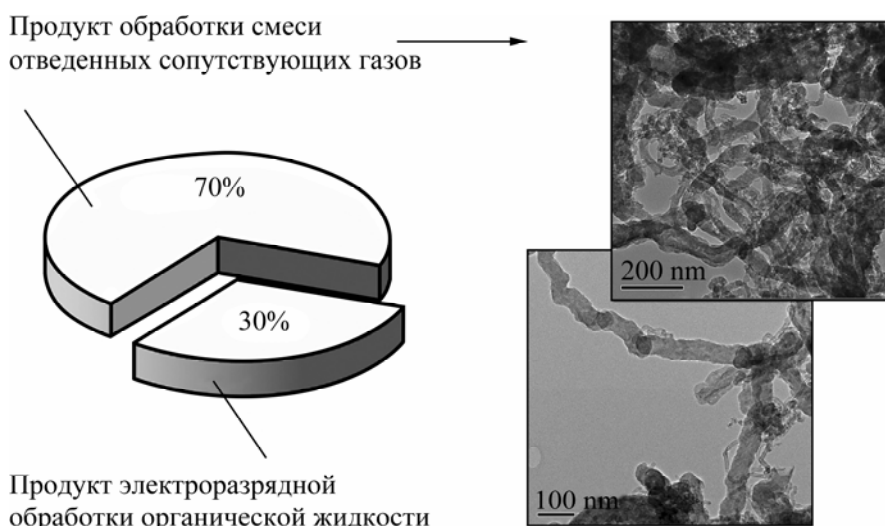


Рис. 2. Выход продуктов обработки жидкости и газов и микрофотографии полученных УНТ.

ного в результате пиролизической переработки смеси газов, образующихся в процессе электроразрядной обработки керосина, намного меньше веса порошка аморфного углерода, полученного электроразрядной обработкой.

Выход УНМ рассчитывали по формуле (3) и представляли в относительных единицах ($\gamma_{\text{о.е.}}^{1,2}$) по десятибалльной шкале, где за 10 принимали максимальный выход порошка, полученного при электроразрядной обработке керосина.

В табл. 1 представлены усредненные экспериментальные и расчетные данные по практическому выходу порошков УНМ, полученных в результате непрерывной проточной электроразрядной обработки органических жидкостей, в процессе которой для стабилизации условий синтеза одновременно осуществляли выделение из жидкости УНМ методом фильтрации, отвод и пиролиз образующихся газов.

Таблица 1. Выход УНМ, полученных при электроразрядной обработке разных органических жидкостей

Органическая жидкость (сырье)	Химическая формула	$M_{\text{пр}}/M_c$	$\gamma_{\text{о.е.}}^{1,2}$
Этанол	C_2H_5OH	0,522	1,5
н-Бутанол	C_4H_9OH	0,649	1,9
Пентан	C_5H_{12}	0,833	2,1
Циклопентан	C_5H_{10}	0,857	2,1
Гексан	C_6H_{14}	0,837	4,2
Циклогексан	C_6H_{12}	0,857	4,7

Целесообразным для дальнейшего анализа зависимостей практического выхода от строения молекулы сырья, с нашей точки зрения, будет введение нормирующего коэффициента k_c , который является отношением энергии всех С-С связей к суммарной энергии связей всех атомов в данной молекуле и определяет, какая часть энергии тратится на разрыв С-С связей:

$$k_c = \frac{\sum_c E_{C-C}}{\sum_c E_{C-C} + \sum_k E_{C-H} + \sum_l E_{C-O} + \sum_m E_{O-H}}, \quad (4)$$

где $\sum_c E_{C-C}$ – суммарная энергия С-С связей для данной молекулы; $\sum_k E_{C-H}$ – суммарная энергия С-Н связей; $\sum_l E_{C-O}$ – суммарная энергия С-О связей; $\sum_m E_{O-H}$ – суммарная энергия О-Н связей; c, k, l, m – количество соответствующих связей в молекуле сырья.

Таблица 2. Значения нормирующего коэффициента и суммарные энергии связей

Органическая жидкость (сырье)	Суммарная молярная энергия связей E_c , кДж/моль				k_c
	С-С	С-Н	С-О	О-Н	
Этанол	348	2055	351	428	0,109
Бутанол	1044	3699	351	428	0,189
Пентан	1392	4932	–	–	0,220
Циклопентан	1740	4110	–	–	0,297
Гексан	1740	5754	–	–	0,232
Циклогексан	2088	4932	–	–	0,297

Электроразрядная обработка алканов и циклоалканов приводит к получению УНМ и образованию смеси газов – низших алканов, алкенов и водорода, поэтому в зависимости от условий их дальнейшей обработки (температура, давление, катализаторы) можно получать разнообразные УНМ в виде порошков и плёночных покрытий.

Установлено, что с увеличением количества атомов углерода в молекулах вещества при электроразрядной обработке увеличиваются как вес УНМ, так и его практический выход (рис. 3). При равном количестве атомов углерода выход больше для тех жидкостей, молекулы которых имеют большее количество С-С связей. Для ис-

следованного ряда жидкостей такая ситуация отвечает паре гексан-циклогексан, где большее количество связей отображает наличие цикла в строении молекулы циклогексана.

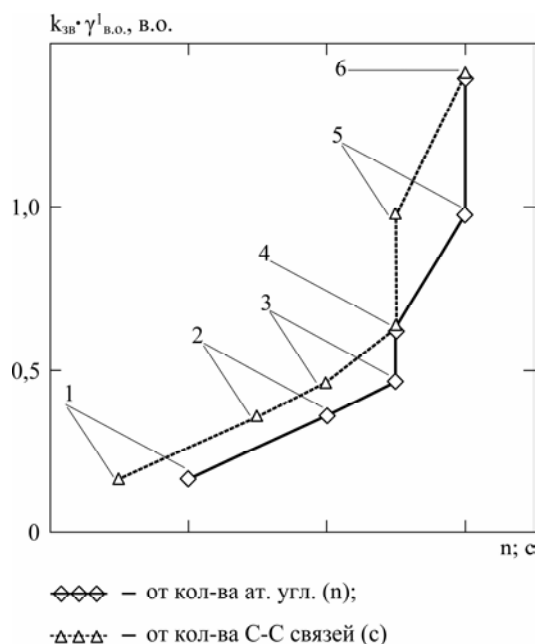


Рис. 3. Зависимость выхода УНМ от количества С-С связей и атомов углерода в молекуле сырья при электроразрядной обработке органических жидкостей: 1 – этанол; 2 – бутанол; 3 – пентан; 4 – циклопентан; 5 – гексан; 6 – циклогексан.

Рассмотрим зависимости практического выхода электроразрядного УНМ от количества С-С связей (с) и атомов углерода (n) для трех пар органических жидкостей, которые относятся к насыщенным углеводородам с состоянием sp^3 -гибридизации атомов углерода: пентан-циклопентан, циклопентан-гексан и гексан-циклогексан при прочих одинаковых условиях. Видно, что для пары циклопентан-гексан (рис. 3) при равном количестве С-С связей при переходе от циклического соединения к ациклическому, с увеличением количества атомов углерода в молекуле сырья выход УНМ резко возрастает. Такой же рост наблюдается и для пар пентан-циклопентан и гексан-циклогексан, при равном количестве атомов углерода, в случае перехода от ациклического соединения к циклическому с увеличением количества С-С связей. Важно отметить, что большее увеличение (скачок) наблюдается для пары гексан-циклогексан, где переход от ациклического к циклическому соединению происходит при большем количестве атомов в молекуле, чем для пары пентан-циклопентан.

Практический выход наночуглерода при пиролизе газов, определенный с применением коэффициента (4) для последовательности этанол-бутанол-пентан, монотонно уменьшается в зависимости как от числа атомов углерода, так и от количества С-С связей (рис. 4).

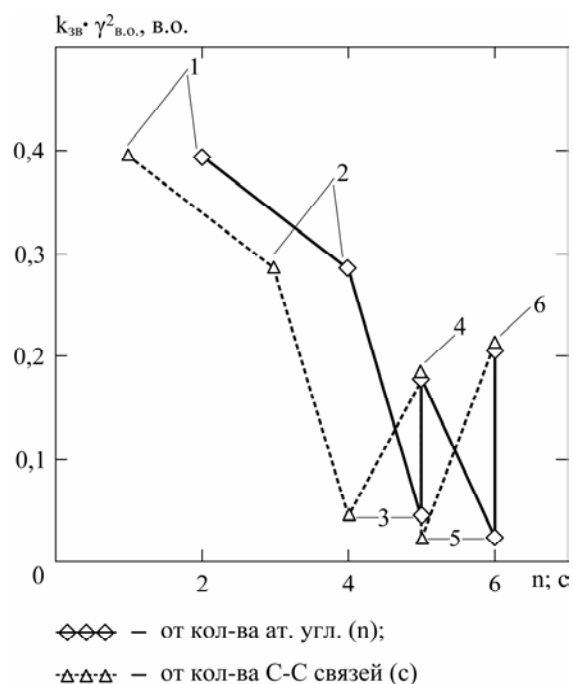


Рис. 4. Зависимости выхода УНМ из отведенных газов от количества С-С связей и атомов углерода в молекуле жидкого сырья: 1 – этанол; 2 – бутанол; 3 – пентан; 4 – циклопентан; 5 – гексан; 6 – циклогексан.

Следует отметить, что выход наночуглерода (рис. 4), полученного в пиролитическом реакторе при обработке смеси газов при одинаковых условиях, слабо отличается, если в качестве сырья использовали циклоалканы – циклопентан и циклогексан, и составляет соответственно 0,178 и 0,208, но является существенно меньшим, чем для исходного ациклического соединения. Так, при электроразрядной обработке гексана масса и выход наночуглерода (рис. 4) из сопутствующих газов составляют 0,023.

При пиролизе сопутствующих газов в качестве подложек использовали одновременно никель-хромовые подложки и кварцевое стекло. Синтез наночуглерода в случае пиролиза газов, образующихся при электроразрядной обработке циклогексана, наблюдали на обеих поверхностях, причем на кварцевом стекле – в виде сплошных углеродных пленок со значительными линейными размерами (рис. 5), на никель-хромовой – в виде углеродных 3D-структур и УНТ (рис. 6).

Выделение сопутствующих газов происходит достаточно интенсивно, с близкими значениями объемной скорости при электроразрядной обработке циклических (алициклических) и ациклических насыщенных углеводородов, но очевидной является разница в составе сопутствующих газовых смесей. Это подтверждается разным количеством и видом частиц порошков, которые образуются при одинаковых условиях пиролитической обработки.

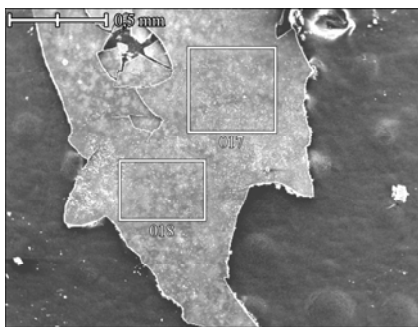


Рис. 5. Микрофотографии углеродных пленок, полученных при пиролизе газов, образующихся при электролизной обработке циклоалканов. Область 017: C – 94,4%; Si – 1,4%; Cr – 1,9%; Ni – 2,3%. Область 018: C – 94,3%; Si – 1%; Cr – 1,4%; Fe – 1,5%; Ni – 1,8%.

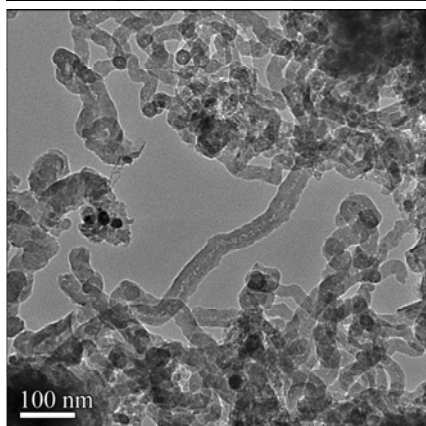
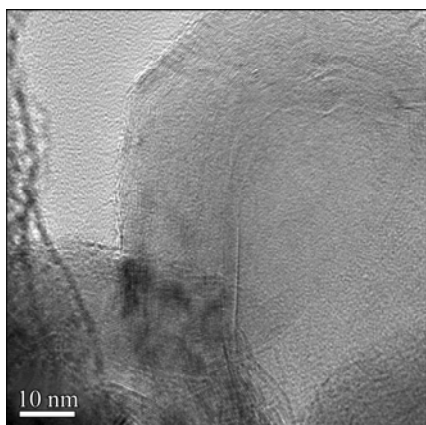


Рис. 6. Микрофотографии УНТ, полученных при обработке газов, образующихся во время электролизной обработки циклоалканов.

Синтез наночуглерода при пиролизе газов, образующихся при электролизной обработке гексана, происходит преимущественно на поверхности кварцевого стекла (рис. 7), причём слои плёнок, прилежащие к кварцевому стеклу, согласно результатам рентгеноспектрального анализа, содержат от 20 до 30% атомов кремния, а внешние слои – в основном углерод.

Следует отметить, что образование наночуглерода, преимущественно волоконных структур (рис. 8), из газа, образованного при электролизной обработке керосина, наблюдалось в основном на никель-хромовой каталитической поверхности.

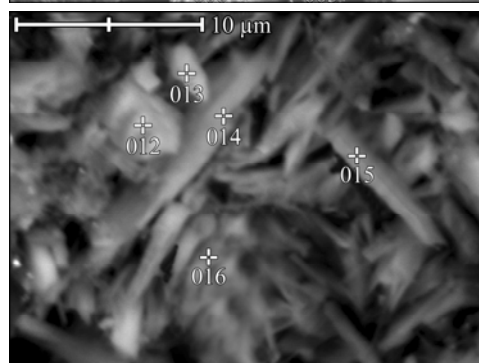
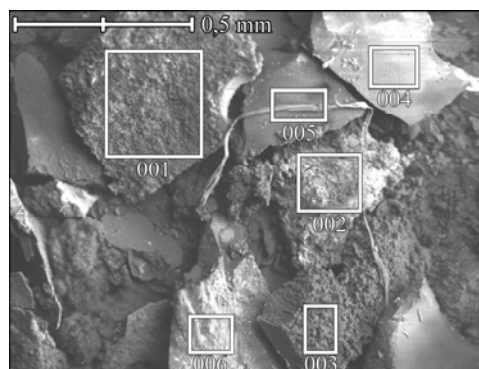


Рис. 7. Микрофотографии углеродных пленок, полученных при обработке отведенных смесей сопутствующих газов, которые образуются при электролизной обработке гексана. Область 004: C – 100%. Область 012: C – 14,8%; Si – 23,3%; O – 27,6%; Na – 34,3%.

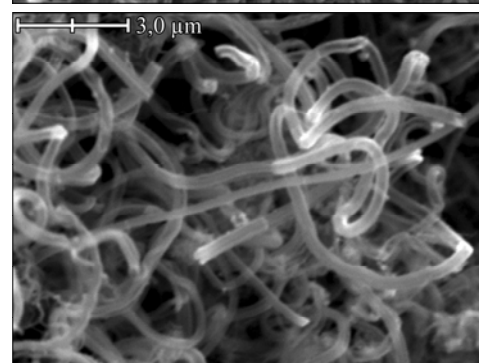
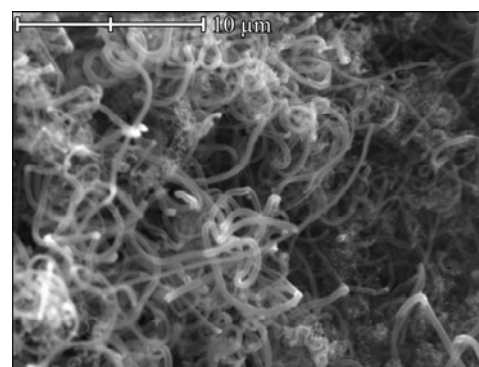


Рис. 8. Микрофотографии углеродных волокон, полученных при обработке газов, образующихся при электролизной обработке керосина.

Для двух пар исходных жидкостей пентан-циклопентан и гексан-циклогексан наблюдается следующая ситуация. При переходах от пентана к циклопентану (3→4) и от гексана к циклогексану (5→6) (ациклические – циклические насы-

ценные углеводороды), которые происходят в каждой паре при одинаковом количестве атомов углерода, с увеличением числа С-С связей наблюдается ступенчатое повышение практического выхода наноглерода из отведенных газов. При переходе от циклопентана к гексану (циклический – ациклический насыщенный углеводород) при одинаковом количестве С-С связей с увеличением числа атомов углерода, наоборот, имеет место ступенчатое снижение практического выхода из образующихся газов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбор сырья для электроразрядной обработки – органических жидкостей, отличающихся строением молекул, позволяет получать разные углеродные наноматериалы и смеси газов различного состава. Пиролиз образующихся смесей газов приводит к избирательному осаждению определённых видов углеродных наноматериалов на подложках из разных материалов.

Установлено, что в зависимости от строения молекулы сырья для насыщенных углеводородов, которые относятся к классу алканов и циклоалканов, резкое повышение выхода УНМ при электроразрядной обработке жидкости наблюдается при увеличении числа атомов углерода и равном количестве С-С связей (циклопентан→гексан) или при увеличении числа С-С связей и равном количестве атомов углерода (пентан→циклопентан, гексан→циклогексан). Практический выход УНМ при пиролизе газов, образованных вследствие электроразрядной обработки насыщенных углеводородов, при одинаковом количестве С-С связей с увеличением числа атомов углерода ступенчато снижается, а при одинаковом количестве атомов углерода при увеличении числа С-С связей ступенчато повышается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuskova N.I., Yushchishina A.N., Malyushevskaya A.P., Tsolin P.L., Petrichenko L.A. and Smal'ko A.A. Production of Carbonic Nanomaterials in the Course of Electrodisharge Treatment of Organic Liquids. *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 2010, **46**(2), 145–153.
2. Бакларь В.Ю., Кускова Н.И., Ющишина А.Н. Электроразрядная обработка спиртов с целью получения углеродных наноматериалов. *Электронная обработка материалов.* 2009, **45**(6), 80–85.
3. Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Смалько А.А., Зубенко А.А. Получение наноглерода методом электроразрядной обработки органических жидкостей. *Электронная обработка материалов.* 2007, **43**(4), 46–52.
4. Бакларь В.Ю., Кускова Н.И., Тихонович В.В., Грипачевский А.Н. Трибологические свойства наноглерода, полученного электроразрядным методом. *Электронная обработка материалов.* 2009, **45**(4), 30–37.
5. Патент 66524 Украина, МПК (2011.01) C01 B31/00. *Установка для получения углеродных наноструктур.* Цолин П.Л., Кускова Н.И., Петриченко С.В., Малушевская А.П., Зубенко А.А., Хайнацкий С.А. № u201106996, Заявл 03.06. 2011; Опубл. 10.01.2011; Бюл. №1.

Поступила 27.02.12

Summary

The paper deals with an experimental investigation of the dependence of output powder-like products in the process of continuous electrodischarge synthesis of carbon nanomaterials and pyrolytic treatment of concomitant gas mixtures on the structure and properties of raw materials – liquid organic compounds – alcohols, acyclic and cyclic saturated hydrocarbons.