

# О возможных процессах формирования углеродных наноматериалов при электроразрядной обработке углеводов

А. Н. Ющишина, Н. И. Кускова, Д. И. Челпанов

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: [defr@iip.com.ua](mailto:defr@iip.com.ua); [iip@iip.com.ua](mailto:iip@iip.com.ua)*

Предложены возможные механизмы образования углеродных наноматериалов в результате электроразрядной обработки (ЭРО) жидких углеводов. Показано, что ЭРО углеводов приводит к каскаду химических превращений, которые включают в себя процессы деструкции (разрыва связей С-С), дегидрогенизации (разрыва связей С-Н) и полимеризации (образование новых связей С-С). Качественный и количественный составы всех продуктов ЭРО (газообразных, нерастворимых твердых УНМ и растворенных в исходной жидкости веществ) могут варьироваться в широком диапазоне и в значительной степени зависят от используемой органической жидкости.

*Ключевые слова: углеродные наноматериалы, электроразрядная обработка, жидкие углеводороды, деструкция, дегидрогенизация, полимеризация.*

УДК 537.528:621.763

В последние годы предсказаны и синтезированы новые наноформы углерода и так называемых углерод-углеродных наноконкомпозитов, которые имеют собственные атомные структуры, размеры и морфологии, а также проявляют огромное разнообразие физико-химических свойств. Однако теория процессов, приводящих к образованию различных наноаллотропов углерода, в настоящее время все еще носит дискуссионный характер – единой общепринятой теории не существует. Представления о механизмах их образования у авторов различаются порой очень сильно [1–5].

В предыдущих наших исследованиях было показано, что высоковольтная электроразрядная обработка (ЭРО) углеводородных жидкостей и газов приводит к образованию различных углеродных наноматериалов (УНМ), тип которых определяется исходным сырьем и видом применяемого катализатора [6, 7].

В работе [8] обсуждался возможный механизм деструкции молекул углеводородного сырья, однако каким образом из этих фрагментов образуются различные УНМ, рассмотрено не было.

Цель данной работы – обоснование возможных механизмов формирования различных УНМ в процессе электроразрядной обработки органических жидкостей (гексан, циклогексан, бензол).

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

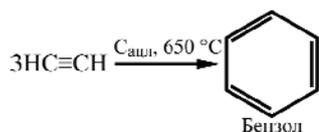
Для оценки количества энергии, действующей на молекулу углеводорода в канале разряда, будем считать, что вся запасенная энергия используется на разрыв химических связей. Если

энергия в импульсе при параметрах разрядного контура  $C = 0,25$  мкФ,  $U = 30$  кВ составляет 112 Дж, а объем обрабатываемой за один импульс жидкости –  $10^{-5}$  дм<sup>3</sup>, то за один импульс в веществе выделяется удельная энергия  $\sim 400$  кДж/моль. Это означает, что за один импульс в молекулах углеводорода возможен гомолитический разрыв только одной связи С-С (энергия связи 339 кДж/моль) или одной-двух связей С-Н (энергия связи 238 кДж/моль).

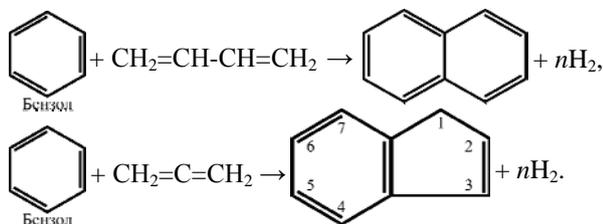
Разрыв этих связей приводит, с одной стороны, к образованию низших углеводородов – газов, а с другой – к появлению химически активных фрагментов – диссоциатов, участвующих в многообразных реакциях трансформации.

Для объяснения возможных механизмов образования в этих условиях графито- и фуллереноподобных наноматериалов, в которых углерод находится в  $sp^2$ -гибризованном состоянии, следует предположить, что основная масса фрагментов представляет собой неопределенные углеводороды с разной длиной углеродного скелета. Это предположение основано на данных химического и масс-спектрального анализа образующихся в процессах ЭРО газов и твердофазного продукта соответственно [9].

Формирование разнообразных УНМ может осуществляться в результате огромного числа химических реакций, известных в органической химии. Наиболее известной и широко применяемой реакцией образования ароматического соединения – бензола – является реакция Зелинского-Казанского – термической циклотримеризации ацетилена, которая протекает на угольном катализаторе [10]:



Дальнейшее укрупнение и образование полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) могут осуществляться благодаря диеновому синтезу, открытому Дильсом и Адлером:



Кроме того, как было показано в [11, 12], при температурах около  $700^\circ\text{C}$  бензол полимеризуется в дифенил, дифенилбензол, и так – вплоть до гексафенилбензола.

Последующее укрупнение полициклических структур протекает лавинообразно, с участием низкомолекулярных ациклических углеводородов (ацетилен и др.), до образования сетки «бензольного» или «инденового паркета» – зародышей графито- или фуллереноподобных структур соответственно (табл. 1). Аналогичные процессы, по мнению авторов [13], происходили и при образовании природного графита.

Таким образом, наиболее вероятными промежуточными соединениями в процессах электро-разрядной обработки углеводородных жидкостей, приводящих к получению УНМ, являются ПАУ, которые составляют основную часть каменноугольной смолы (табл. 1) и, согласно строению своих молекул, могут служить первичными структурными «кирпичиками» образования графито- или фуллереноподобных УНМ.

В соответствии с правилом Гей-Люссака и Оствальда при любом химическом процессе первоначально возникает не наиболее устойчивое конечное состояние системы, а наименее устойчивое, наиболее близкое по значению энергии к исходному состоянию системы. Если между исходным и конечным состояниями системы существует ряд промежуточных относительно устойчивых состояний, они будут последовательно сменять друг друга в порядке ступенчатого изменения энергии. Это «правило ступенчатых переходов», или «закон последовательных реакций», соответствует и принципам термодинамики, поскольку имеет место монотонное изменение энергии от начального до конечного состояния, принимающей последовательно всевозможные промежуточные значения.

Наличие промежуточных соединений в процессах электро-разрядной обработки подтвержда-

ется как данными газовой хроматографии обработанных жидкостей [14], так и результатами измерений их коэффициентов преломления. Из приведенных хроматограмм (рис. 1) видно, что промежуточные продукты ЭРО алифатического (гексан) и ароматического (бензол) углеводородов различны. По степени уменьшения концентрации их можно расположить в следующие ряды: гексан ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) → толуол ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) → фенилэтин ( $\text{C}_8\text{H}_6$ ) → стирол ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ) → этилбензол ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ) → бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) → нафталин ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ); бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) → дифенил ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ) → 1,4-диэтинилбензол ( $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ).

Характер промежуточных продуктов свидетельствует в пользу того факта, что в бензоле происходят в основном процессы дегидрирования с последующей полимеризацией ароматических колец, что объясняет, например, высокую концентрацию растворённого в обработанной жидкости дифенила.

В гексане же спектр возможных реакций более широкий – дегидроциклизация с образованием бензола, разрыв связей С-С с образованием низкомолекулярных радикалов и их последующая дегидрогенизация, ассоциация радикалов с образованием ароматических соединений, например толуол, фенилэтин, стирол. Таким образом, ЭРО алканов ( $sp^3$ -гибридизация атомов углерода) приводит к образованию и укрупнению аренов ( $sp^2$ -гибридизация атомов углерода), а также полимеризации [15].

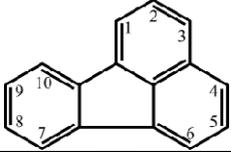
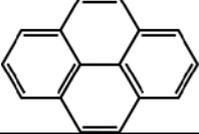
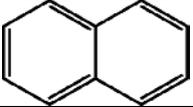
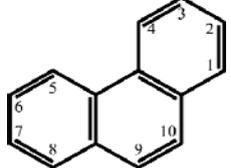
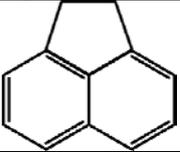
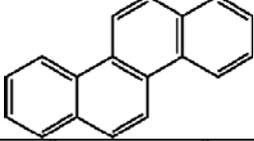
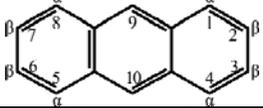
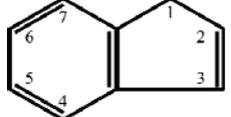
Дополнительным подтверждением наличия растворенных в обработанных жидкостях полиароматических соединений (после фильтрования с целью удаления уже сформированных УНМ) является незначительное увеличение их коэффициентов преломления  $n_D$  (табл. 2).

Как следует из таблицы, наименьшее изменение претерпевает коэффициент преломления обработанного гексана, а константа распада С-С-связей имеет наибольшее значение, что свидетельствует в пользу того, что в гексане преобладают процессы деструкции С-С-связей с преимущественным образованием газообразных углеводородов.

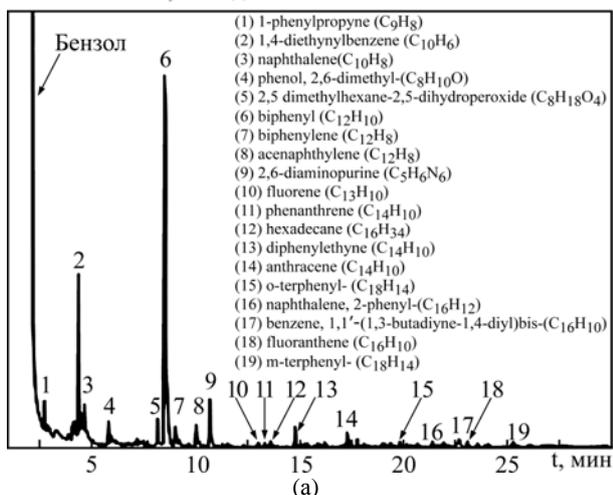
В бензоле, молекула которого наиболее устойчива в условиях электро-разрядной обработки (см. значение константы гомолитического распада связей в табл. 2), увеличение коэффициента преломления можно объяснить наличием растворенных продуктов процессов дегидрирования и полимеризации.

В циклогексане увеличение коэффициента преломления обусловлено протеканием процессов дегидрирования и образования ароматических структур. Однако часть  $\sigma$  связей С-С в алканах и циклоалканах вследствие более высокой

Таблица 1. Физико-химические характеристики некоторых ПАУ

Формула	C:H	Название	Температура плавления/кипения, К	Компонент структуры
	18:9	Флуорантен	111/375	Фуллерен
	16:10	Пирен	156/393	Графит
	13:9	Флуорен	116/295	Фуллерен
	10:8	Нафталин	80/218	Графит
	14:10	Фенантрен	101/340	Графит
	12:8	Аценафтен	96/279	Фуллерен
	18:12	Хризен	255/448	Графит
	14:10	Антрацен	218/342	Графит
	9:7	Инден	-2,6/182	Фуллерен

Интенсивность, отн.ед.



Интенсивность, отн.ед.

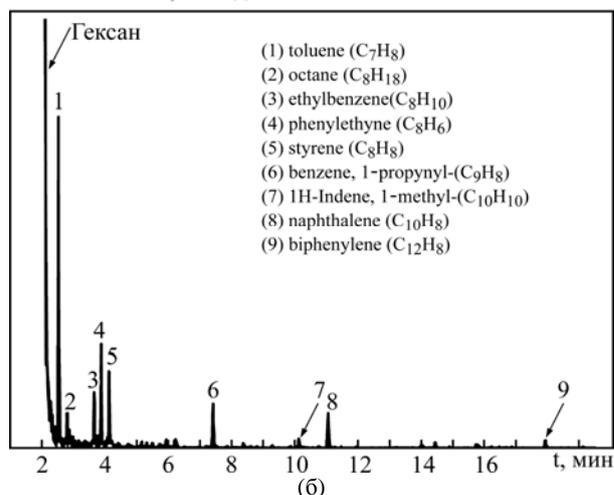


Рис. 1. Хроматограммы образцов жидкого бензола (а) и гексана (б) после электроразрядной обработки.

**Таблица 2.** Сравнительный анализ коэффициентов преломления жидких углеводородов до и после ЭРО, возможных процессов и выхода УНМ

Сырье	$n_D$		Возможный процесс образования УНМ	Константа распада С-С-связей $k$ , с <sup>-1</sup> , при 1073 К	Выход УНМ из жидкости, %
	до ЭРО	после ЭРО			
Гексан	1,3832	1,3841	Деструкция, дегидроциклизация + полимеризация	18	12,2
Циклогексан	1,4261	1,4296	Деструкция, дегидрирование + полимеризация	1,5	14,4
Бензол	1,5008	1,5037	Деструкция, дегидрирование + полимеризация	0,001	12,6

энергии разрыва, по сравнению с энергией разрыва  $\pi$  связей в аренах, может сохраниться в процессе ЭРО, что приведёт к образованию  $sp^2/sp^3$ -нанокмпозитов. В зависимости от соотношения  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода УНМ могут быть алмазо- или графитоподобными.

Одним из возможных механизмов образования зародышей алмазоподобных структур является синтез множественного радикала адмантана, который происходит путем присоединения димерных углеродных осколков к дегидрированной молекуле циклогексана. Аналогичная стадия присутствует и в обосновании механизма образования наноалмаза при взрыве смеси ВВ (тринитротолуола, тротила, бензотрифуроксана) [16]. При этом очевидным преимуществом наших исследований для выяснения возможного механизма протекания исследуемых химических превращений является использование химически чистых веществ.

При изучении элементного состава образцов углеродных наноматериалов, полученных электроразрядной обработкой циклогексана с последующей их очисткой отжигом при разных температурах, получены данные, представленные в табл. 3.

**Таблица 3.** Определение элементного состава УНМ, полученных электроразрядной обработкой циклогексана до и после очистки отжигом

№ образца	Вариант очистки	Атомарное соотношение С:Н
1	Исходный	1,93:1
Отжиг при, °С:		
2	400	3:1
3	1000	37:1

На основании данных таблицы можно сделать вывод о том, что полученный углеродный наноматериал обладает высокой адсорбционной активностью, благодаря которой масса адсорбиру-

ванных газообразных продуктов составляет около половины от массы очищенного отжигом образца.

Не исключено, что высокая потеря водорода в условиях высокотемпературного отжига (1000°С) обусловлена дополнительными реакциями дегидрирования и полимеризации. Наличие остаточного водорода в образце № 3 свидетельствует о существовании углеродных структур с ковалентно связанными атомами водорода. Действительно, при конденсации ароматических колец крайние атомы остаются ковалентно ненасыщенными и, следовательно, могут образовывать связи С-Н. Данные этих исследований хорошо согласуются с механизмами абиогенного образования углеродсодержащих полезных ископаемых, рассматриваемыми в [13].

## ВЫВОДЫ

Таким образом, электроразрядная обработка углеводородных жидкостей приводит к каскаду химических превращений, которые включают в себя процессы деструкции (разрыва связей С-С), дегидрогенизации (разрыва связей С-Н), полимеризации (образование новых связей С-С). Качественный и количественный составы всех продуктов ЭРО (газообразных, нерастворимых твердых УНМ и растворенных в исходной жидкости веществ) могут варьироваться в широком диапазоне и в значительной степени зависят от используемой органической жидкости.

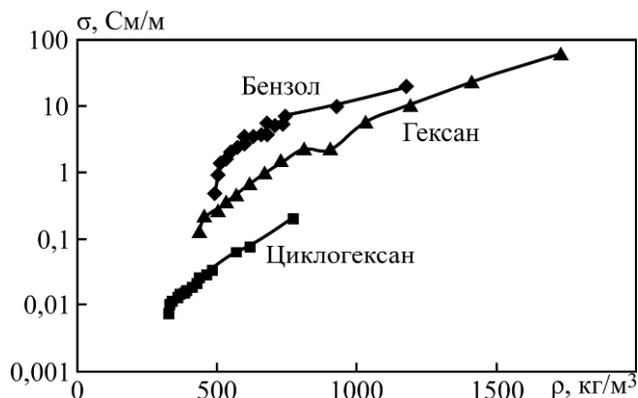
Была измерена пикнометрическая плотность УНМ, полученных при одинаковых параметрах ЭРО бензола, гексана и циклогексана (табл. 4), и построены зависимости электропроводности полученных порошков от степени их компактирования (рис. 2). (Компактирование УНМ осуществляли холодным статическим прессованием с односторонним приложением давления до  $10^7$  Па.)

Как видно из рисунка, электропроводность УНМ, полученных ЭРО циклогексана, имеет

наименьшие значения – от 0,008 до 0,2 См/м (в зависимости от степени сжатия), а электропроводность УНМ, полученных ЭРО бензола, изменяется в зависимости от степени сжатия от 0,5 до 16 См/м.

**Таблица 4.** Плотность полученных порошков УНМ

Обрабатываемая органическая жидкость	Бензол	Гексан	Циклогексан
Плотность, $10^3$ кг/м <sup>3</sup>	1,4	1,2	1,8



**Рис. 2.** Электропроводность УНМ, полученных ЭРО бензола, гексана и циклогексана, при разной степени компактирования порошков.

Разные величины электропроводности и плотности УНМ обусловлены, по-видимому, различным составом продуктов реакции, которые могут содержать атомы углерода как в  $sp^2$ -, так и в  $sp^3$ -гибридизированных состояниях.

Полученные результаты следует учитывать для осуществления целенаправленного синтеза УНМ и соответственно для оптимизации технологических параметров процесса ЭРО.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Gleiter H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. *Acta Mater.* 2000, **48**(1), 1–29.
- Лякишев Н.П. Нанокристаллические структуры – новое направление развития конструкционных материалов. *Вестник РАН.* 2003, **73**(5), 14–21.
- Bulgakov A.V., Bulgakova N.M., Burakov I.M. *Nanosized Materials Synthesis by Action of High-powerenergy Fluxes on Matter.* Novosibirsk: Institute of Thermal Physics SB RAS, 2009. 462 p.
- Мищенко С.В., Ткачѳв А.Г. *Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение.* М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
- Долматов В.Ю. *Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза.* Санкт-Петербург: Наука, 2003. 344 с.
- Kuskova N.I., Malyushevskaya A.P., Petrichenko S.V. and Yushchishchina A.N. Comparative Analysis of Various Schemes of Electrodischarge Processing of

- Kerosene to Synthesize Carbon Nanomaterials. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(5), 446–449.
- Kuskova N.I., Petrichenko S.V., Tsolin P.L. and Vascular V.Yu. Dependence of the Yield of Carbon Nanomaterials on the Molecular Structure of Organic Liquids in the Process of Electrodischarge Treatment. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(1), 14–19.
- Кускова Н.И., Ющишина А.Н., Малюшевская А.П., Цолин П.Л., Петриченко Л.А., Смалько А.А. Получение углеродных наноматериалов в процессе электроразрядной обработки органических жидкостей. *ЭОМ.* 2010, **46**(2), 72–77.
- Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Богуславский Л.З., Кускова Н.И., Мурадян В.Е., Давыдова Г.И., Кнерельман Е.И., Коршунова Л.А., Смирнов В.А., Щур Д.В. О составе и свойствах продуктов электроразрядной деструкции керосина. *Альтернативная энергетика.* 2008, **32**(7), 131–136.
- Розенгарт М.И., Казанский Б.А. Каталитическая  $C_6$ -дегидроциклизация алифатических углеводородов на окисных катализаторах. *Успехи химии.* 1971, **40**(9), 1537–1567.
- Жоров Ю.М. *Кинетика промышленных органических реакций.* Справочник. М.: Химия, 1989. 384 с.
- Brown R.F. *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry.* N. Y.: Academic Press, 1980. 440 p.
- Дигонский С.В., Тен В.В. *Неизвестный водород.* М.: Наука, 2006. 296 с.
- Сергиенко Р.А. *Получение металлических наночастиц, инкапсулированных в графитовые оболочки, новым методом плазменного разряда в ультразвуковом кавитационном поле органической жидкости.* Автореф. дисс. на соис. уч. степ. канд.техн.наук. Сендай, 2007.
- Платѳ Н.А., Сливинский Е.В. *Основы химии и технологии мономеров.* М.: Наука, 2002. 715 с.
- Долматов В.Ю., Мюлльмяки В., Веханен А. Возможный механизм образования наноалмаза при детонационном синтезе. *Сверхтвердые материалы.* 2013, (3), 19–27.

Поступила 10.01.14

После доработки 03.04.14

#### Summary

Possible mechanisms of the formation of carbon nanomaterials by the electrodischarge treatment (EDT) of liquid hydrocarbons are suggested. It is demonstrated that the EDT of hydrocarbons results in a cascade of chemical transformations such as destruction (breaking of C-C bounds), dehydrogenization (breaking of C-H bounds) and polymerization (formation of new C-C bounds). The qualitative and quantitative composition of all products of the EDT (gaseous, insoluble solid carbon nanomaterials, and substances soluted in the initial liquid) may vary widely and strongly depend on the organic liquid used.

*Keywords:* carbon nanomaterials, electrodischarge treatment, liquid hydrocarbons, destruction, dehydrogenization, polymerization.