

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №1, 2010 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.666.14

ОБРАЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ ПРИ ГОРЕНИИ БЕНЗОЛА
В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Н. Г. ПРИХОДЬКО

Институт проблем горения
Казахстан, 050012, Алматы, ул. Богенбай батыра, 172
Факс: +7-3272-925811, E-mail: nik99951@mail.ru

Поступило 10 II 2010

Представлены результаты исследования синтеза фуллеренов при горении предварительно перемешанной бензол-кислород-аргонной смеси при нагреве периферийной части фуллеренообразующего пламени внешним ацетилен-кислородным пламенем и наложении тлеющего электрического разряда. Проанализированы эффекты, воздействующие на процессы, происходящие в пламени при наложении электрического разряда. Приведено объяснение повышения выхода фуллеренов при совместном действии перечисленных факторов.

Рис. 3, библиографических ссылок 23.

Фуллерены – группа углеродных молекул, каждая из которых имеет 60 или больше углеродных атомов. Фуллерен C_{60} – это устойчивая сфероидная кристаллическая молекула с радиусом 0,357 нм. Молекулярная группа, известная как фуллерены, содержит другие трехмерные молекулы углерода, включая C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} и т.д. Большой интерес в мире к фуллеренам вызван их особыми свойствами: способностью проявлять свойства полупроводника и сверхпроводника, выдерживать большие напряжения, блокировать свет при достижении некоторого критического значения (как нелинейный оптический затвор для защиты оптических устройств от интенсивного оптического облучения) и многое другое [1]. Молекулы фуллерена, обладая высокой электроотрицательностью, способны присоединять к себе до шести свободных электронов. Это делает их сильными окислителями, способными образовывать множество новых химических соединений с новыми интересными свойствами.

ми. Например, если в молекулу фуллерена будет имплантирован и закреплен возбужденный атом водорода, то полученное вещество может стать абсолютным поглотителем электромагнитного излучения, а краска с таким веществом может сделать объект невидимым для радара. Фуллерены близки по своим свойствам к графиту, и в этой связи наследуют его высокую термостойкость, неординарные электрофизические характеристики, а также широко известные для графита антифрикционные свойства. Перечень возможного применения фуллеренов на этом не заканчивается. Вообще фуллерены следует рассматривать как особый универсальный объект для широкого круга прикладных разработок [1].

Преимущественным способом промышленного получения фуллеренов является дуговой способ испарения графита, дающий 10-15% выходы фуллеренов из 30-40% образующейся сажи [1]. То есть фактически на образование фуллеренов идет примерно 3-4% испаряющегося углеродного материала, что, с учетом расходов на очистку, приводит к сильному удорожанию фуллеренов. Поэтому параллельно с дуговым идет интенсивное исследование других способов производства фуллеренов: лазерное распыление графита (выход незначителен), пиролиз ацетилена (выход до 2% из образующейся сажи), получение в пламени (выход до 20%), подача углеродного порошка в плазму (выход до 7%), испарение графита сфокусированным солнечным излучением (выход незначителен), химический способ синтеза (в стадии разработки) [1, 2]. За последнее время все они в той или иной мере получили дальнейшее развитие. Но для промышленного производства из-за больших энергозатрат и малой производительности они не все пригодны.

Наряду с дуговым способом промышленного получения фуллеренов в последнее десятилетие интенсивно развивается метод получения фуллеренов в пламени при сгорании углеводородов. Получение фуллеренов в пламени является наиболее перспективным методом для решения проблемы масштабного производства [3, 4]. Отличительной его особенностью является непрерывность, экономичность и технологичность по сравнению с электродуговым способом испарения графита. Несмотря на небольшую долю конверсии углеводородного сырья в фуллерены, данный метод интенсивно развивался именно в направлении увеличения масштабов производства [5]. Кроме того, управляя процессами, происходящими в объеме пламени, можно достичь наиболее высокого выхода различных фуллеренов и возможности менять их соотношение в получаемой фуллереносодержащей саже. Исследования показали, что применение бензола в качестве топлива дает наибольший выход фуллеренов по сравнению с толуолом и другими углеводородными топливами [3, 6]. Установлено, что добавление разбавляющего (буферного) не горючего газа, например, гелия или аргона, благотворно влияет на образование фуллеренов. Экспериментально было определено, что осуществление процесса синтеза фуллеренов в пределах соотношений $C/O=0.95-1.1$, при давлении 5.33 кПа и количестве вводимого аргона в размере 10%

от объема подаваемой бензол-кислородной смеси дает наибольший выход фуллеренов [7].

Было установлено наличие двух пиков по выходу фуллеренов в предварительно подготовленных ламинарных пламенах [8]. Второй пик, находящийся на расстоянии 68-70 мм по высоте пламени, совпадал с максимумом температуры и давал значительно больший выход фуллеренов. Выход фуллеренов находился в пределах 12-20% от массы образующейся сажи, что составляло примерно 0.5% от всего подаваемого углерода (в пересчете на весь углерод), и это меньше, чем в дуге. Установлено, что при традиционном способе организации горения трудно рассчитывать на значительное увеличение эффективности образования фуллеренов в исследованных пламенах [1]. Для повышения выхода фуллеренов в пламенах, учитывая вышеизложенное, необходимо использовать комбинированные методы [1]: применение топлива с большим отношением C/H, чем у бензола; введение в зону образования фуллеренов дополнительных реагентов, например, C_2H_2 ; воздействие на пламя газового разряда (таунсендовского, тлеющего, дугового, радиочастотного) с целью повышения температуры и концентрации заряженных частиц в пламени; пропускание углеводородного горючего в смеси с буферным газом через зону объемного разряда без использования процесса горения [1]. Однако реализация этих методов в промышленных масштабах получения фуллеренов требует значительного количества научных исследований и экспериментальных проверок.

Установлено, что фуллерены в основном образуются в центре пламени, где температура значительно выше, чем на краю [9, 10]. Сажевые частицы в центре пламени не образуются, однако на краю наблюдается их значительный рост. Исследования показали, что если нагревать периферийную зону пламени каким-нибудь внешним источником, например, лазерным лучом, который не просто сжигает сажу, а создает такие же условия, как и в центре пламени, то концентрация фуллеренов увеличивается [9, 10]. На выход фуллеренов существенное влияние оказывает плотность электронов и ионизационная неустойчивость в реакционной зоне. Влияние электронной плотности на увеличение выхода фуллеренов в плазме, возникающей при электрической дуге, было показано экспериментально [11, 12] и теоретически [12, 13]. Если овладеть методами управления процессами, происходящими в объеме пламени, то можно достичь наиболее высокого выхода фуллеренов и возможности менять их соотношение в получаемой фуллереносодержащей саже.

Основными параметрами, с помощью которых можно изменять условия горения в целом, являются температура и концентрация электронов. Меняя концентрацию электронов и температуру пламени, можно управлять процессами, влияющими на синтез фуллеренов. Этого явления можно достичь, воздействуя на пламя электрическим газовым разрядом, который способен как повышать температуру пламени, так и изменять степень ионизации. Вопрос влияния электрического разряда на пла-

мя с целью инициирования выхода фуллеренов недостаточно исследован и освещен в литературе.

Исходя из вышеизложенного в работе приводятся результаты исследования факторов, определяющих в основном образование фуллеренов: изменение температуры периферийной зоны фуллеренообразующего пламени за счет внешнего источника тепла, а также изменение электронной плотности и ионизационной неустойчивости.

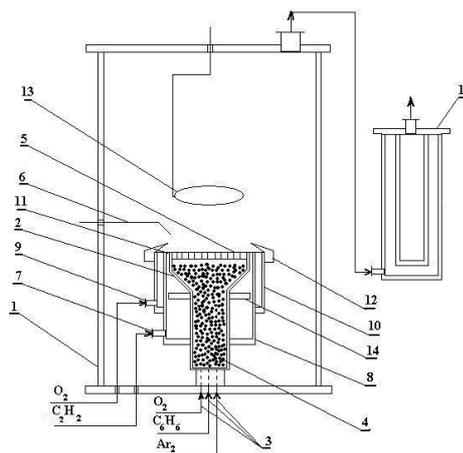
Экспериментальная часть

Исследования проводились при горении предварительно перемешанной бензол/кислород/аргонной смеси при условии, соответствующем максимальному выходу фуллеренов: $C/O=1.0$, 10 % аргона (от объема бензол/кислородной смеси), давление $P=5.33$ кПа. Горелочное устройство было выполнено из кварцевого стекла (рис. 1а), внутри которого размещалась комбинированная горелка, имеющая форму цилиндра (рис. 1б).

Подача C_6H_6 в количестве $q=0.5$ мл/мин осуществлялась электромеханическим поршневым жидкостным дозатором. Объемные расходы компонентов: C_6H_6 – 138, O_2 – 415, Ar – 55 см³/мин. На пламя накладывалось продольное электрическое поле постоянного тока отрицательной полярности («минус» на верхнем электроде) при $U=7$ кВ. В результате наложения продольного электрического поля постоянного тока между электродами зажигался электрический разряд. Верхний электрод был изготовлен из вольфрамовой проволоки и имел на конце форму кольца. Роль нижнего электрода выполняла горелка. В качестве внешнего источника нагрева бензол/кислород/аргонного пламени применялось диффузионное ацетилен-кислородное пламя, которое кольцом опоясывало фуллеренообразующее пламя. Подача ацетилена и кислорода осуществлялась отдельно по патрубкам 7 и 9, и на выходе они образовывали, при стехиометрическом соотношении компонентов, диффузионное пламя. Верхний электрод накладывался непосредственно на пламя. Длительность одного эксперимента составляла 20 мин. После завершения эксперимента сажу собирали со стенок горелочного устройства и накопителя фуллеренсодержащей сажи 15. Температуру пламени измеряли хромель-алюмелевой термопарой, а при наложении электрического поля – пирометром «Проминь». Максимальная температура пламени при отсутствии электрического поля не превышала 950°C.



а



б

Рис. 1. Горелочное устройство: а – фотография общего вида; б – схема, где 1 – вакууммированная камера горения; 2 – камера перемешивания компонентов горения; 3 – каналы подачи компонентов горения; 4 – шарики из инертного материала; 5 – металлический перфорированный стабилизатор; 6 – электрический запальник; 7 – патрубок подачи ацетилена; 8 – накопительный буфер ацетилена; 9 – патрубок подачи кислорода; 10 – накопительный буфер кислорода; 11 – кольцевая щелевая горелка; 12 – направляющее кольцо; 13 – кольцевой электрод; 14 – пламепреградительная шайба; 15 – накопитель фуллеренсодержащей сажи.

Исследование образцов сажи проводилось на электронном микроскопе марки “Jem-100СХ” при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для идентификации фуллеренов и полициклических ароматических углеводородов (ПЦАУ) образцы сажи подвергались холодной экстракции в среде бензола в течение 72 ч, а затем полученный экстракт в виде сухого остатка исследовался на спектрометре “ИК-Фурье” фирмы «Perkin Elmer».

Результаты и обсуждение

Проведенные ранее исследования показали, что на выход фуллеренов в пламени при наложении электрического газового разряда влияет межэлектродное расстояние, вид электрода, тип газового разряда и полярность [14, 15]. При наложении продольного электрического поля, когда межэлектродное расстояние превышает высоту пламени, энергия электронной составляющей плазмы газового разряда распределяется между углеродными кластерами и наночастицами, находящимися в зоне продуктов горения и являющимися в основном сажевыми частицами. В этой зоне основные процессы, в том числе и с участием ионов, практически завершены [16]. В результате экранирования собственным электрическим полем пламени поля газового разряда его действие на реакционную зону пламени и область подготовки близка к нулевой [17]. Таким образом, электрический разряд практически не оказывает влияния на процессы, происходящие внутри пламени [18]. Исследования, проведенные

при межэлектродном расстоянии выше высоты пламени, не дали существенного увеличения выхода фуллеренов (выход до 5 %) [15].

Как известно [19], в тлеющем разряде лавинная ионизация происходит в основном в темном катодном пространстве, где энергия электронов переваливает максимум свечения возбуждения и достигает потенциала ионизации, что сопровождается появлением большинства ионов. Поэтому, чтобы использовать все преимущества тлеющего разряда, последующие эксперименты проводились при непосредственном наложении катода на пламя. При этом горение определяется не только тепловой энергией, рассеиваемой в разряде, но и высокоэнергетическими электронами, которые имеют температуру около десятков тысяч градусов и являются промоторами – инициаторами разветвленных цепных реакций [20]. При тлеющем разряде происходит кинетическое (прямое) воздействие на макроскопические параметры горения, проявляющееся в заметном разделении зарядов в реакционной зоне и зоне внутреннего конуса пламени, сопровождающееся дополнительным возбуждением внутренних степеней свободы атомов и молекул, ионизацией и диссоциацией, что сильно активизирует химические реакции в пламени. Под действием газового разряда электроны, генерированные самим пламенем, также приобретают достаточную энергию поступательного движения, и в процессе неупругих соударений типа электрон – нейтральная частица создаются новые активные центры в виде возбужденных частиц. В пламени возникает ионизационная неустойчивость, плотность электронов достигает значений $n_e=10^9 \div 10^{11} \text{ см}^{-3}$, а фактор соударения возрастает на два порядка [21], что благоприятно для формирования фуллеренов [11-13]. В результате возрастает скорость химических реакций в пламени, что сопровождается сильным свечением всего объема пламени, а максимальная температура пламени достигает значений 1250°C [21]. Экспериментально было установлено, что наибольшее влияние на синтез фуллеренов оказывает тлеющий разряд при наложении кольцевого катода непосредственно на среднюю часть пламени. В этом случае электронная компонента тлеющего разряда воздействует на реакционную зону, где происходит наибольшая ионизация и активация молекул исходного топлива и окислителя.

Использование ацетилен-кислородного пламени в качестве внешнего источника нагрева фуллеренообразующего пламени повышает его температуру на 150-200°C, а также вносит качественные изменения в его структуру. Известно, что образование и дальнейшее преобразование ПЦАУ, вплоть до фуллеренов и частиц сажи при горении углеводородных топлив, представляет собой сложный многостадийный процесс, тесно связанный с общим кинетическим механизмом горения [22]. Важнейшим промежуточным продуктом горения с точки зрения образования ПЦАУ является ацетилен, образующийся при высокотемпературном окислении любых углеводородных топлив [23]. Так как в нашем случае используется бензол-кислородное пламя, то в пламени уже присутствуют ароматические кольца и первые малые ароматические

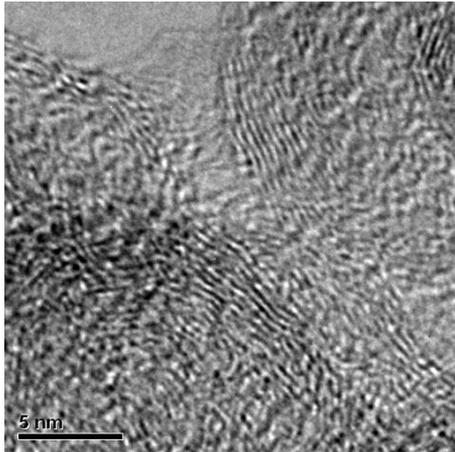


Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография фуллерен-содержащей сажи.

Проведенный анализ образцов сажи показал, что комбинированный способ горения существенно увеличивает выход фуллеренов (до 15-20%) в образующейся саже по сравнению с обычным горением. Наложение электрического разряда на комбинированное пламя увеличивает выход фуллеренов дополнительно еще на 2-5%, одновременно снижая выход полициклических ароматических углеводородов как побочного продукта. Совместное действие тлеющего разряда и ацетилен-кислородного пламени на фуллеренообразующее пламя позволяет получить выход фуллеренов до 25% от образующейся сажи.

Таким образом, наложение электрического разряда на пламя повышает степень ионизации, создает ионизационную неустойчивость, повышает электронную плотность, температуру пламени, что увеличивает относительную скорость движения заряженных частиц и повышает количество соударений, ведущих к активации химических реакций и влияющих на механизм образования продуктов в пламени. Установлено, что наибольшее влияние на синтез фуллеренов оказывает тлеющий разряд при наложении кольцевого катода непосредственно на среднюю часть пламени в области реакционной зоны. Совместное воздействие на фуллеренообразующее пламя диффузионного ацетилен-кислородного пламени при стехиометрическом соотношении и тлеющего разряда повышает содержание фуллеренов до 25% от массы образующейся сажи.

ՖՈՒԼԵՐԵՆՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ԲԵՆՁՈՒԻ ԱՅՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԴԱՇՏՈՒՄ

Ն. Գ. ՊՐԻՆՈՂԿՈ

Ներկայացված են նախորոք խառնված բենզոլ-թթվածին-արզոն խառնուրդի այրման դեպքում ֆուլերենների սինթեզին ուղղված ուսումնասիրությունների արդյունքները ֆուլերեն առաջացնող բոցի եզրային մասի ացետիլեն-թթվածին բոցով տաքացման և խամրող էլեկտրական պարպումով վերադրման պայմաններում: Վերլուծվել է բոցում

տեղի ունեցող պրոցեսների վրա էլեկտրական պարպման ազդեցությունը: Տրված է բացատրություն ֆուլերենի էլքի աճի վրա թվարկված գործոնների համաստեղ ազդեցությանը:

FULLERENE FORMATION IN COMBUSTION BENZENE IN ELECTRIC FIELD

N.G. PRIKHODKO

Institute of Combustion Problems
172 Bogenbai Batyr St., 050012 Almaty, Republic of Kazakhstan
Fax: +7 – 3272 – 925811 E – mail: nik99951@mail.ru

The results of the study of synthesis of fullerenes on combustion of the premixed benzene-oxygen-argon mixture at heating the peripheral part of the external fullerenformation acetylene-oxygen flame and the applying of electric glow discharge are presented. The effect of influencing the processes occurring in flames on application of an electric discharge was analyzed. The increase in the yield of fullerenes under the combined action of the mentioned factors is explained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Богданов А.Л., Дайнингер Д., Дюжев Г.Л.* // Журнал технической физики, 2000, т. 70, вып. 5, с. 1.
- [2] *Чурилов Г. Н.* // Приборы и техника эксперимента, 2000, №1, с. 5.
- [3] *Howard J.B., Lafleur A.L., Makarovskiy Y., Mitra S., Pope C.J., Yadav T.K.* // Carbon, 1992, v. 30, №8, p. 1183.
- [4] *Мансуров З.А.* // Физика горения и взрыва, 2005, т. 41, №6, с. 137.
- [5] *Takehara H., Fujiwara M., Arikawa M., Diener M.D., Alford J.M.* // Carbon, 2005, v. 43, p. 311.
- [6] *Goel F., Hebgan P., Sande J., Howard J.* // Carbon, 2002, v. 40, p.177.
- [7] *Hammida M., Fonseca A., Thiry P.A., Nagy J.B.* // Intern. Colloquium on the Dynamics of explosions and reactive Systems. Seattle, Washington, 2001, p. 403.
- [8] *Grieco W.J., Lafleur A.L., Swallow K.C.* // 27th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1998, p. 1669.
- [9] *Bachman M., Wiese W., Homann K.-H.* // 26th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996, p. 2259.
- [10] *Homann K.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, №37, p. 2434.
- [11] *Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Каратаев В.И.* // Письма в журнал технической физики, 1999, т. 25, вып. 5, с. 35.
- [12] *Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V.* // Carbon, 2003, v. 41, №1, p. 173.
- [13] *Степанов К.Л., Станкевич Ю.А., Станчиц Л.К.* // Письма в журнал технической физики, 2003, т. 29, вып. 22, с. 10.
- [14] *Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Машан Т.Т., Мансуров З.А.* // Горение и плазмохимия, 2004, т.2, №1, с. 59.
- [15] *Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А.* // Известия НАН РК. Серия химическая, 2006, №2, с. 63.
- [16] *Савельев А.М., Старик А.М.* // Журнал технической физики, 2006, т. 76, вып. 4, с. 53.

- [17] *Кидин Н.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Электрические свойства ламинарных пламен. Препринт №51, М., Институт проблем механики АН СССР, 1975, 55 с.
- [18] *Лаутон Дж., Вайнберг Ф.* Электрические аспекты горения / пер. с англ. под общ. ред. В.А. Попова. М., Энергия, 1976, 296 с. [Electrical Aspects of Combustion, J. Lawton and F. Weinberg, University of London, Clarendon Press Oxford, 1973, 285 pp.]
- [19] *Князев Б.А.* Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Конспект лекций. Новосибирск, 2000, 163 с.
- [20] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М., Наука, 1987, 590 с.
- [21] *Приходько Н.Г.* // Горение и плазмохимия, 2008, т.6, №4, с. 238.
- [22] *Герасимов Г.Я.* // Инженерно-физический журнал, 2009, т. 82, №3, с. 438.
- [23] *Frenklach M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, v. 4, №11, p. 2028.