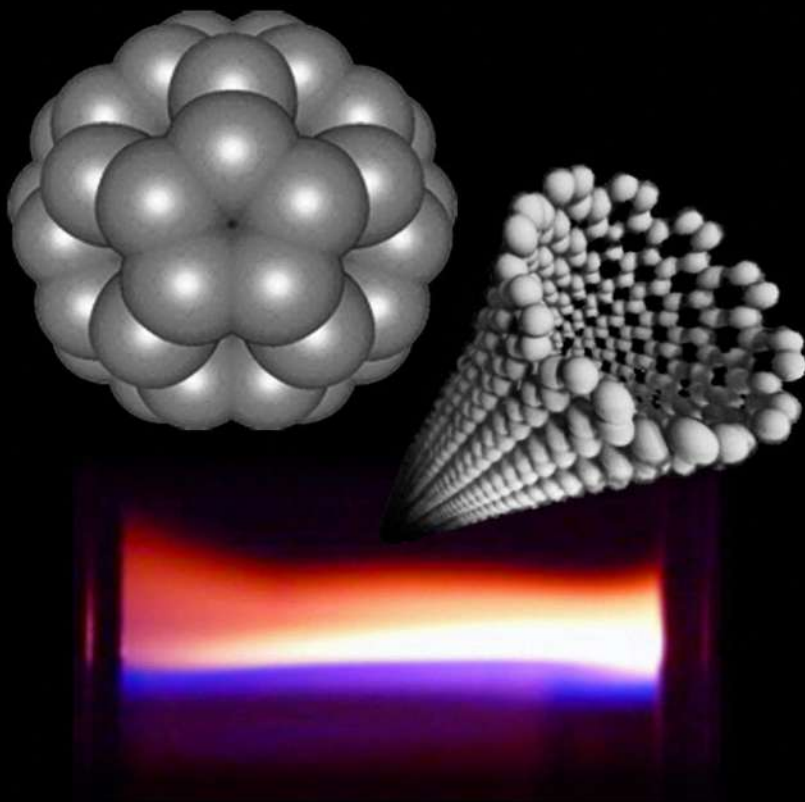


З.А. Мансуров, Н.Г. Приходько, А.В. Савельев

# ОБРАЗОВАНИЕ

ПЦАУ, фуллеренов, углеродных  
нанотрубок и сажи  
**в процессах горения**



З. А. Мансуров, Н. Г. Приходько, А. В. Савельев

ОБРАЗОВАНИЕ  
ПЦАУ, ФУЛЛЕРЕНОВ,  
УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК И САЖИ  
В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ

Алматы  
«Қазақ университеті»  
2012



УДК 541.183; 543.54; 541.124; 541.126

*Рекомендовано к изданию Ученым советом  
химии и химической технологии факультета и  
РИСО КазНУ им. аль-Фараби*

**Рецензенты:**

доктор физико-математических наук **П.А. Власов**  
(Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва))  
доктор химических наук, профессор **И.С. Иргibaева**  
(Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева)  
доктор химических наук, профессор **Н.Р. Мажренова**  
(Казахский национальный университет им. аль-Фараби)

**Мансуров З.А. и др.**

Образование ПЦАУ, фуллеренов, углеродных нанотрубок и сажи  
в процессах горения / З.А. Мансуров, Н.Г. Приходько, А.В. Савельев.  
– Алматы: Казак университеті, 2012. – 383 с.

**ISBN 978–601–247–502–9**

Монография посвящена вопросам сажеобразования при горении углеводородов: рассмотрены механизм сажеобразования, влияние давления и температуры на процессы в пламени. Рассмотрено собственное электрическое поле пламени и влияние внешнего электрического поля на сажеобразование, на выход и структурные характеристики продуктов сгорания. Изложены аспекты моделирования процессов сажеобразования и уделено внимание такому явлению, как холоднопламенное сажеобразование.

Представлены результаты по синтезу в пламени таких уникальных наноструктур, как фуллерены и углеродные нанотрубки при атмосферном и низком давлении, без воздействия и с воздействием электрического поля. Рассмотрены различные методы получения фуллеренов и углеродных нанотрубок, их свойства, морфология, области применения и методы идентификации. Изложены существующие модели, характеризующие синтез фуллеренов и нанотрубок в пламени.

Может быть полезна широкому кругу специалистов, занимающихся вопросами нанотехнологии, а также бакалаврам, магистрантам и PhD докторантам.

**УДК 541.183; 543.54; 541.124; 541.126**

ISBN 978–601–247–502–9

© Мансуров З.А., Приходько Н.Г.,  
Савельев А.В., 2012  
© КазНУ им. аль-Фараби, 2012



Посвящается двадцатилетию со дня  
образования Института проблем горения

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Сажеобразование в процессах горения – один из многоаспектных, междисциплинарных явлений, актуальность исследования которого важна как с точки зрения экологии, производства технического углерода, так и бурно развивающегося в последние годы образования различных наноматериалов: фуллеренов, углеродных нанотрубок. Несмотря на многочисленные исследования, нет полного понимания механизма конверсии исходного топлива в конечные продукты – сажу, фуллерены, УНТ. Меняя условия эксперимента (давление, соотношение топливо/окислитель, наложение электрического поля, введение различных добавок), можно получить различные по свойствам углеродные материалы.

Исследования по сажеобразованию и родственным явлениям – объект регулярно проводимых симпозиумов по горению, углеродным материалам, где обсуждают различные специальные аспекты сажеобразования, круглых столов, результатом которых являются коллективные монографии (D. Siegl и G. Smith, J. Lahaye и G. Prado, H. Jander, H. Wagner и H. Bockhorn).

Необходимо отметить большой вклад в исследования процессов сажеобразования таких ученых, как H. Calcote, I. Glassman, П. Теснер, H. Wagner, K. Homann, J. Warnatz, J. Howard, J. Lahaye, G. Prado, H. Jander, I. Kennedy, K. Saito, M. Frenklach, H. Richter, B. Кноппе, A. Крестинин, П. Власов, B. Wang и др.

В настоящей монографии рассмотрены механизм сажеобразования, влияние давления и температуры на процессы в пламени, собственное электрическое поле пламени и влияние внешнего электрического поля на сажеобразование, на выход и структурные характеристики продуктов сгорания. Уделено внимание моделированию процессов сажеобразования, а также такому явлению, как холоднопламенное сажеобразование. Представлены результаты по синтезу в пламени таких уникальных наноструктур, как фуллерены и углеродные нанотрубки при атмосферном и низком давлении, без воздействия и с воздействием электрического поля, а также приведены существующие модели, характеризующие синтез фуллеренов и нанотрубок в пламени. Изложены различные методы получения фуллеренов и углеродных нанотрубок, их свойства, морфология, области применения и методы идентификации.



## ВВЕДЕНИЕ

Дисперсный твердый углерод в виде сажи обычно является продуктом неполного сгорания углеводородных веществ. При этом свечение пламени, как известно, придают раскаленные сажевые частицы, которые в итоге либо сгорают, либо, покидая высокотемпературную область и охлаждаясь, осаждаются в виде копоти. Физико-химические свойства сажи и процессы, происходящие в пламени при сажеобразовании, являются объектом многочисленных исследований на протяжении более 100 лет и не теряют своего значения и актуальности до настоящего времени [1, 2]. Это определяется следующими причинами: во-первых, сажа производится в огромных масштабах (в количестве до  $10^7$  тонн в год в мировом масштабе) и широко применяется во многих отраслях промышленности, в частности, как активный наполнитель при производстве резины (например, 60% массы резиновой покрышки приходится на сажу), при изготовлении краски для полиграфической печати и тонеров для лазерных принтеров; во-вторых, сажа является канцерогенным загрязнителем окружающей среды при сжигании углеводородного топлива в энергетических установках (например, дизельные двигатели с прямым впрыском 10-20% введенного топлива вначале превращают в сажу) [3, 4]. Параллельно с сажеобразованием в процессе горения образуются фуллерены, нанотрубки и механизм их образования конкурирует с механизмом сажеобразования [5-7]. Знание условий и механизмов формирования сажи, фуллеренов, нанотрубок в пламени позволяет, меняя условия горения, смещать процессы в сторону преимущественного образования частиц сажи либо фуллеренов или нанотрубок.

Природа сажи остается предметом интенсивных исследований как для физики и химии различных форм твердого углерода, так и для объяснения ряда фундаментальных явлений, имеющих место в конденсированных средах с различным масштабом структурного упорядочения. Изучение структуры сажистых пламен дает ценную информацию о химических и физических процессах, происходящих до и во время сажеобразования. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по процессам сажеобразования и предложены различные феноменологические модели [6–18]. Несмотря на это, все еще остается много неясностей в механизме сажеобразования. Даже в простых случаях, например гомогенного пиролиза углеводородов, нет полного понимания процесса, поскольку он связан с большим количеством быстротекающих параллельных реакций, ведущих к образованию новой твердой фазы – частиц сажи (например, время конверсии метана с молекулярной массой 16 а.е.м. в



частицы сажи с молекулярной массой более  $10^6$  а.е.м. составляет  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  с). Для понимания сложных процессов сажеобразования нужны адекватные модели, для тестирования которых требуются измерения таких параметров, как химический состав продуктов горения, концентрация частиц, их распределение по размерам, объемная доля [19]. При этом важно, чтобы перечисленные величины измерялись *in situ* невозмущающими методами. Для указанных целей лучше всего подходят оптические, особенно лазерные, диагностические методы. Они не только являются практически невозмущающими, но и обладают высокой пространственной и временной разрешающей способностью, что особенно необходимо при исследовании образования и окисления сажи в турбулентных пламенах.

В последние годы появилось новое направление – изучение процессов горения и сажеобразования в невесомости. В работе [20] представлены результаты исследования процесса образования сажи при горении ламинарных диффузионных этилен- и пропан-воздушных пламен при давлении 35–100 кПа в условии микрогравитации, полученных на космическом корабле "Колумбия" (полеты STS-83, STS-94 и STS-107). Горение в условиях микрогравитации имеет свои характерные особенности, а полученные данные могут быть применены при модельных расчетах как ламинарного, так и турбулентного пламени, в атмосферных условиях.

Являясь важным технологическим сырьем, сажа производится в промышленных масштабах различными способами [21]. Для получения сажи в основном используется метод термического разложения при сжигании с недостатком кислорода жидких и газообразных углеводородов при температурах  $\sim 1500^\circ\text{C}$  с последующим быстрым охлаждением продуктов разложения. Такая сажа состоит из отдельных замкнутых частиц, где первичными являются шаровые глобулы диаметром от 9 до 600 нм, которые способны химически связываться друг с другом и образовывать вторичную структуру, объединяясь в агрегаты типа линейных ветвящихся цепочек, спиралей, гроздей, так называемые фрактальные кластеры. Величина частиц сажи, удельная поверхность и степень структурированности (т.е. разветвленность сажевых цепочек) зависят от условий ее образования [22–24]. Форма частиц большинства видов сажи близка к сферической. Однако микрокристаллиты в сажевой частице расположены неупорядоченно и выходят на поверхность под различными углами, вследствие этого поверхность сажи весьма неоднородна. На ней могут находиться свободные валентные связи атомов углерода, боковые цепи насыщенных и ненасыщенных углеводородов и соединения, содержащие кислород.



Исследование способов управления процессом горения для получения продуктов с заданными исходными свойствами (сажевых частиц, фуллеренов, углеродных нанотрубок) – немаловажный аспект в изучении процесса сажеобразования. Наиболее интенсивно исследуются методы воздействия на пламя электрического, магнитного и высокочастотного электромагнитного полей. Пламя обладает электрическими свойствами, и этот факт был известен давно. Однако только в двадцатом столетии, когда была сформулирована молекулярно-кинетическая теория вещества, стало ясно, что электрические свойства пламени обусловлены существованием в них заряженных частиц – ионов и электронов [25]. Наличие в пламени заряженных частиц позволяет влиять на процессы, происходящие в пламени при наложении электрического поля. Специфика электрических явлений и характер структуры фронта пламени при горении таковы, что даже слабое внешнее электрическое поле уже оказывает воздействие на все процессы, происходящие в пламени [25, 26].

Исследования сажеобразования проводились в различных условиях: пламенах (предварительно перемешанных и диффузионных), высокотемпературных реакторах, ударных трубах.



## Глава 1

# ФЕНОМЕНОЛОГИЯ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ

### 1.1 Порог сажеобразования

Вид топлива, температура горения, давление в системе, соотношение горючего и окислителя являются определяющими при сажеобразовании. По законам термодинамики в предварительно перемешанной топливно-воздушной системе при нормальной температуре пламени твердый углерод должен появиться при соотношении горючего к окислителю (отношение атомов углерода к кислороду)  $C/O \approx 1,0$  [9], что не всегда соблюдается. Образование сажи начинается, за исключением процесса детонации, при отношениях  $C/O$ , которые явно меньше единицы и зависят от вида топлива и температуры [9, 10]. Установлено, что большинство пламен в бунзеновской горелке, за исключением  $C_2H_2$  – воздух, выделяют сажу на вершине конуса. Различные значения  $(C/O)_{крит}$  порога сажеобразования в горелках двух типов (бунзеновская горелка и горелка плоского пламени) обусловлены различием процессов образования полиацеистого пламени и различием температур (табл. 1).

Таблица 1

**Порог сажеобразования  $(C/O)_{крит}$  для перемешанных пламен  
( $P = 1$  бар,  $T = 293$  К) [9, 10]**

Топливо-воздушная смесь	$(C/O)_{крит}$	
	Бунзеновская горелка	Плоское пламя
$C_2H_6$ – воздух	0.48	0.47
$C_3H_8$ – воздух	0.47	0.53*
$C_3H_8$ – $O_2$	–	0.67*
$C_2H_4$ – воздух	0.6	0.62
$C_2H_4$ – $O_2$	–	0.7
$C_4H_8$ – воздух	0.48	–
$C_6H_6$ – воздух	0.57	0.62*
Метилнафталин – воздух	0.42	–
$C_2H_2$ – воздух	–	0.83

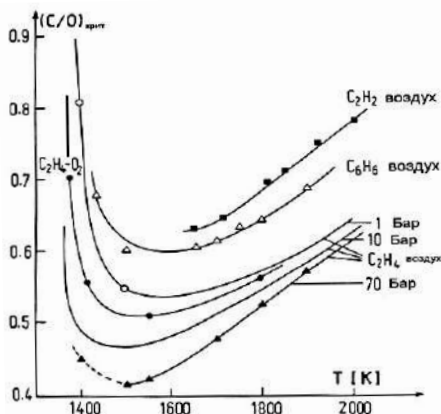
**Примечание.** \* Полиацеистые пламена

Результаты показывают, что сажеобразование контролируется кинетикой и происходит в пламенах при окислении. При этом не наблюдается различия в составе послепламенных газов при горении



смеси при отношении  $C/O$  немного ниже пороговых значений сажеобразования и смеси отношением  $C/O > (C/O)_{\text{крит}}$ . Следовательно, главные процессы сажеобразования в пламенах происходят в основной реакционной зоне, где конкурируют процессы окисления и образования достаточных концентраций высших углеводородов.

Пороги сажеобразования зависят от температуры и давления (рис. 1) [27-29]. При этом установлено, что существует не один, а два порога для отношения  $C/O$  при двух различных температурах. Минимум отношения  $(C/O)_{\text{крит}}$  смещается с увеличением давления в направлении стехиометрической смеси ( $C/O = 0,33$  для смеси  $C_2H_4$  – воздух). В более низкотемпературной области наблюдается рост значений  $(C/O)_{\text{крит}}$  с уменьшением температуры. Ниже температуры  $1350 \div 1400$  К в сгоревшем газе присутствует вещество с высокой молекулярной массой, но при такой низкой температуре оно не может трансформироваться в сажу за время контакта  $t < 0,1$  с. Для указанного вещества отношение  $H/C$  примерно равно единице, но его составляющие не идентифицированы. Необходимо заметить, что эта низкая «пороговая температура» подобна наблюдаемой на центральной линии ламинарных диффузионных пламен в начале появления сажи.



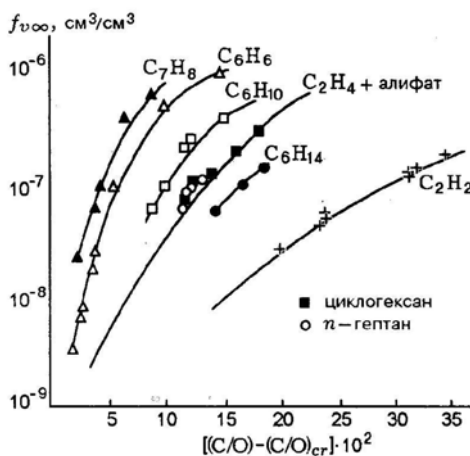
**Рис. 1.** Сажевый порог  $(C/O)_{\text{крит}}$  в зависимости от температуры пламени для смесей  $C_2H_4$ -воздух при трех разных давлениях и для смесей  $C_2H_4-O_2$ ,  $C_2H_2$ -воздух и  $C_6H_6$ -воздух при давлении 1 бар [27, 28]

В настоящее время этот новый класс высокомолекулярных углеродных соединений в пламенах специального типа с особыми условиями горения, в которых образуются наряду с сажей и фуллерены, был назван аромерами (производное от слов «ароматический»



и «олигомер») [6, 30, 31]. Аромеры являются метастабильными компонентами с высокой химической активностью, которые легко обнаруживаются в непрерывных масс-спектрах. Вид последних отличается от спектра плоских ПЦАУ отсутствием дискретных пиков. Аромеры с их ароматическими структурами являются прямыми прекурсорами сажи и фуллеренов. По-видимому, они являются некоторым видом «переключателя», позволяющего производить либо фуллерены, либо частицы сажи в зависимости от условий реакции.

С увеличением избытка углерода сверх соответствующих порогов сажеобразования наблюдается значительный рост доли конечного объема сажи и растет эффективность его перехода в сажу для различных топлив. При движении от порога сажеобразования, где концентрация массы сажи около  $10^{-9}$  г/см<sup>3</sup>, в направлении высоких значений C/O наблюдается сильный рост доли конечного объема сажи  $f_{\infty}$  относительно объема газа пламени. Зависимости на рис. 2 на качественном уровне показывают, как эффективно избыток углерода сверх соответствующих порогов сажеобразования конвертируется в сажу для различных топлив [27, 28].



**Рис. 2.** Конечная объемная доля сажи в зависимости от избытка углерода для топливно-воздушных пламен, полученных на плоских горелках при нормальном давлении [27, 28]

Установлено, что по высоте пламени происходит непрерывное изменение размеров сажевых частиц — в нижней части рост, а в верхней части выгорание. При атмосферном давлении зона сажеобразования в углеводородном пламени детектируется визуально по

желтому свечению продуктов горения и находится приблизительно на высоте 4-5 мм над горелкой. В этой области пламени присутствуют частицы размером около 2 нм и в достаточно большой концентрации ( $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ), что дает объемную долю сажи  $f_{\text{вог}} < 10^{-8}$  [32]. Размеры частиц при движении в пламени увеличиваются за счет коагуляции и процессов роста с поверхности. В конце зоны горения диаметр частиц в сажеобразующем пламени равен 30-50 нм, в то время как концентрация частиц снижается до  $\sim 10^9 \text{ см}^{-3}$ , а объемная доля сажи увеличивается до  $f_{\text{вог}} > 10^{-7}$ . Содержание углерода в саже по отношению к углероду несгоревшего газа в горящем при атмосферном давлении пламени  $\text{C}_2\text{H}_4$ -воздух приближается к 1,7%, в то время как суммарное содержание всех углеводородов в этом пламени составляет около 15,8%. Основная часть углеродного горючего переходит в соединения CO и  $\text{CO}_2$ , таблица 2 [32].

Таблица 2

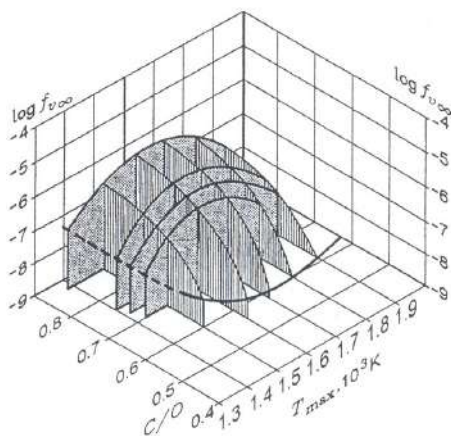
**Углеродсодержащие продукты горения смеси  $\text{C}_2\text{H}_4$ -воздух [32]**

Продукты горения	Доля углерода, %
CO+CO <sub>2</sub>	82,5
CO <sub>2</sub>	25,0
Сажа	1,7
$\Sigma\text{HC}$	15,8
CH <sub>4</sub>	4,0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	11,0
ПЦАУ	$\sim 0,02$

**Примечание.** Углерод отнесен к общему содержанию углерода в пламени.

Зависимость выхода объемной доли сажи от температуры изображается в виде купола (рис. 3) [27, 28]. Трехмерный график для объемной доли сажи  $f_{\text{вог}}$  в конце зоны горения демонстрирует ее зависимость от температуры и состава смеси (отношение C/O). Область сажеобразования ограничена порогом образования сажи (толстая линия). На рисунке 3 можно определить области параметров, соответствующие горению с образованием и без образования сажи. Колоколообразная кривая выхода объемной доли сажи от температуры объясняется двумя обстоятельствами. Так как для процесса сажеобразования требуются радикалы-предшественники, поэтому он не идет при низких температурах. Кроме того, предшественники сажи пиролизуются и окисляются при повышенных температурах, так что процесс сажеобразования ограничен интервалом  $T = 1000 \div 2000 \text{ K}$  [3, 13].





**Рис. 3.** Выход объемной доли сажи  $f_{v\infty}$  в конце зоны горения от температуры и соотношения C/O:  $C_2H_4$ –воздух,  $p = 1$  бар [27, 28]

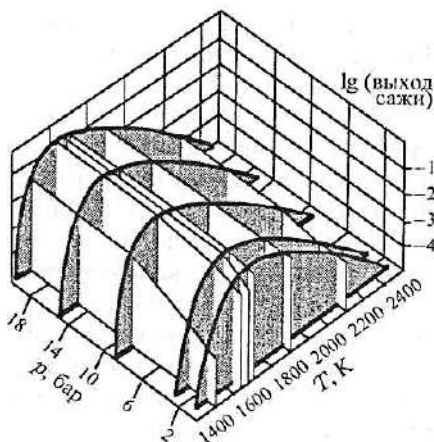
## 1.2 Влияние давления на процесс сажеобразования

Однозначно было установлено, что с повышением давления и увеличением отношения C/O объемная доля сажи увеличивается, а зависимость от температуры описывается колоколообразной кривой (рис. 4) [27-29]. С повышением давления и ростом отношения C/O углеродное топливо при горении интенсивнее конвертируется в сажу, т.е. «сажевый купол» становится выше и шире. Зависимость выхода объемной доли сажи ( $f_{v\infty}$ ) в интервале давлений 1-10 бар приблизительно пропорциональна квадрату давления [27, 28, 32, 33]. При давлении в системе более 10 бар зависимость  $f_{v\infty}$  пропорциональна давлению в первой степени. Влияние давления на сажеобразование может интерпретироваться как влияние возросшей концентрации атомов углерода при повышенном давлении. Для проверки этого утверждения были проведены эксперименты по горению этилена в смеси с кислородом и другими окислителями ( $p = 1$  бар) [33].

Зона реакции в этих экспериментах пространственно разрешена. Концентрация атомов углерода в частицах сажи в три раза превышала концентрацию в соответствующих воздушных пламенах. Коэффициенты коагуляции в этих пламенах были постоянными. Наблюдения за коагуляцией в пламенах с высокой концентрацией атомов углерода при нормальном давлении согласуются с результатами, полученными для пламен  $C_2H_4$  – воздух, горящих при высоком давлении, и поддерживают вывод о влиянии повышенной концентрации атомов углерода на сажеобразование [33, 34].

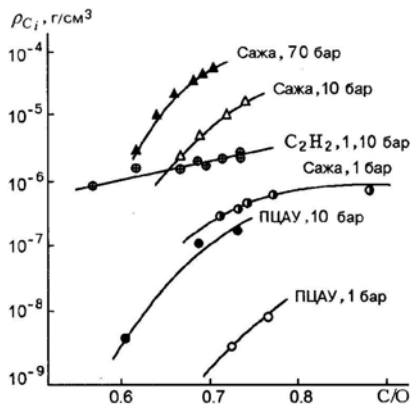






**Рис. 4.** Зависимость конечного выхода сажи (доли атомов С в частицах сажи) от давления и температуры [27]

При изучении зависимости концентрации углерода  $\rho_{C_i}$  от соотношения С/О для сажи, ПЦАУ и  $C_2H_2$  при  $p = 1, 10$  и  $70$  бар было установлено, что с ростом давления повышается также скорость образования ПЦАУ и сажи (рис. 5) [10, 35].



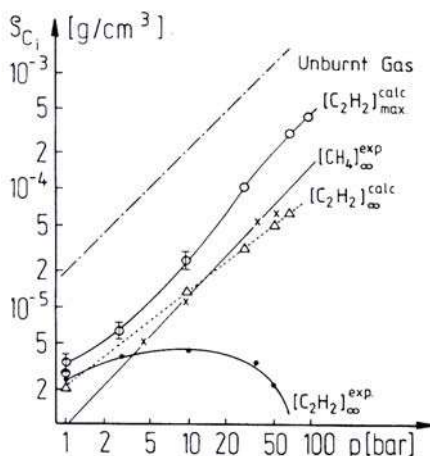
**Рис. 5.** Зависимость концентрации углерода от соотношения С/О для ацетилена, ПЦАУ и сажи при различных давлениях [10, 35]



Анализ полученных результатов показывает, что выше порога сажеобразования концентрация углерода сажи  $\rho_{C_i}$  с ростом давления повышается (рис. 5). Однако при значениях  $C/O > 0,75$  увеличение концентрации углерода  $\rho_{C_i}$  замедляется. Показано, что при давлениях  $p = 10$  и  $70$  бар зависимость  $\rho_{C_i}$  от соотношения  $C/O$  сильнее, чем при  $p = 1$  бар [35]. Несмотря на то, что концентрация углерода  $\rho_{C_i}$  в ПЦАУ на два порядка ниже, чем у сажи, зависимости  $\rho_{C_i}$  сажи и ПЦАУ от соотношения  $C/O$  при различных давлениях очень похожи.

Экспериментально полученные зависимости объемного выхода сажи, концентрации углерода в саже и ПЦАУ от давления, температуры и соотношения  $C/O$  приведены в таблице 3 [35].

Интересный результат получен для выхода  $C_2H_2$  с повышением давления. Как известно [10, 35],  $C_2H_2$  является основным компонентом в остаточных продуктах горения углеводородных топлив при атмосферном давлении. Однако с повышением давления его доля в остаточных продуктах быстро снижается. При  $p = 70$  бар концентрация  $C_2H_2$  ниже предела обнаружения (рис. 6, нижняя кривая) [10]. Хотя можно было предположить, исходя из расчетных значений максимального и конечного содержания  $C_2H_2$ , что его концентрация в отработавших газах должна была быть намного большей с повышением давления.



**Рис. 6.** Расчетное (значки  $\circ$  и  $\Delta$ ) и экспериментальное (значки  $\bullet$  и  $\times$ ) значения концентрации углерода при горении смеси  $C_2H_4$ -воздух при соотношении  $C/O = 0,68$  и  $T \approx 1800$  К в зависимости от давления [10]



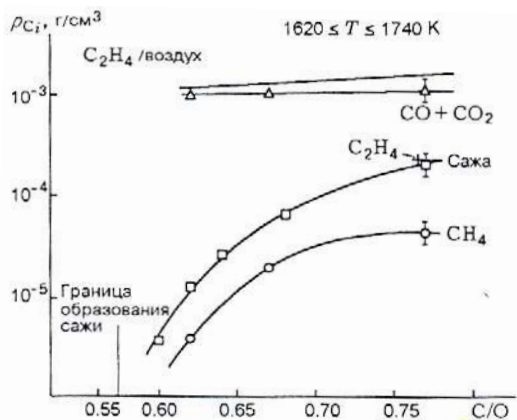
**Зависимости  $f_{\text{вых}}$  и  $\rho_{\text{C}}$  (сажа, ПЦАУ) от давления, температуры и соотношения C/O [35]**

Параметр	Давление, бар	Температура, К	Зависимость
Зависимость от давления			
Выход сажи, $f_{\text{вых}}$	1-10	> 1700	$\sim p^2$
Выход сажи, $f_{\text{вых}}$	10-100	> 1700	$\sim p$
Концентрация, $\rho_{\text{C}}$ (сажа, ПЦАУ)	1-10	> 1700	$\sim p^2$
Концентрация, $\rho_{\text{C}}$ (сажа, ПЦАУ)	10-100	> 1700	$\sim p$ или менее
Зависимость от соотношения C/O			
Выход сажи, $f_{\text{вых}}$	1-10	> 1700	$\sim [(C/O) - (C/O)_{\text{крит}}]^{2,5-3}$
Концентрация, $\rho_{\text{C}}$ (сажа, ПЦАУ)	1-10	> 1700	$\sim [(C/O) - (C/O)_{\text{крит}}]^{2,5-3}$
Зависимость от температуры			
Выход сажи, $f_{\text{вых}}$	1-10	1400-1900	колоколообразная
Концентрация, $\rho_{\text{C}}$ (сажа, ПЦАУ)	1-10	1400-1900	колоколообразная

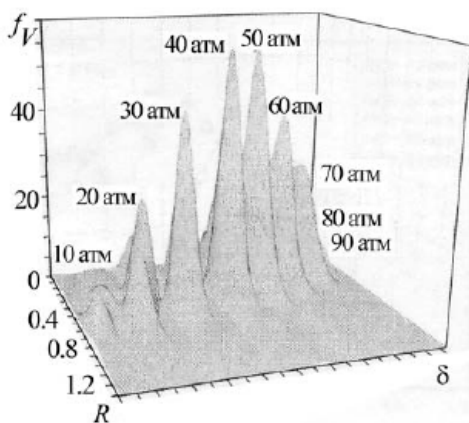
Суммарное содержание углерода в ПЦАУ примерно на два порядка меньше содержания углерода в саже. Продукты горения после сжигания  $\text{C}_2\text{H}_4$  в воздухе при давлении 70 бар при разных соотношениях C/O содержат преимущественно пары воды, метан и сажу (рис. 7) [28].

В работе [36] экспериментально изучены закономерности сажеобразования в метан-кислородных диффузионных пламенах при повышении давления от 10 до 100 атм в связи с перспективой использования в качестве жидкого реактивного топлива метана и жидкого кислорода в ракетных двигателях многократного использования. Использование жидкого метана в качестве топлива приводит к снижению производственных расходов и размеров топливных баков по сравнению с применением жидкого водорода. Эксперименты проводились на сопоточной горелке, включающей топливную форсунку с выходным диаметром 3,06 мм и воздушную форсунку диаметром 25 мм. Трехмерное изображение объемного содержания сажи как функции давления представлено на рисунке 8 [36].





**Рис. 7.** Баланс углерода в продуктах горения углеводородов для различных соотношений C/O:  $p = 70$  бар;  $\rho_{ci}$  – концентрация углерода в  $i$ -ом компоненте; верхняя линия соответствует начальному содержанию углерода в газовой смеси [28]



**Рис. 8.** Зависимость объемной сажи от давления и пространственного положения в пламени: где  $f_v$  – объемная доля сажи, ppm;  $R$  – радиальное расстояние, мм;  $\delta$  – высота пламени, мм [36]

Максимальная концентрация сажи повысилась от 7 ppm при 10 атм до 55 ppm при 40 атм. Однако дальнейшее увеличение давления



привело к снижению объемного содержания сажи до 4 ppm при 90 атм. Максимальное объемное содержание сажи увеличивается как  $f_{r,\max} = P^{1.5}$  для давлений между 10 и 40 атм. Показатель давления – 2.3 для давлений между 50 и 70 атм и около 7.6 для 70–90 атм.

Установлено, что зависимость сажеобразования от давления может быть выражена как функция процентного содержания общего углерода, конвертированного в сажу горючего, от высоты пламени. Удельный массовый расход углерода в форме сажи может быть определен как функция высоты пламени:

$$M_s(z) = v_z(z) \rho_s / 2\pi r f_r(r, z) dr ,$$

где  $v_z$  – скорость потока по оси пламени;  $\rho_s = 1.8 \text{ г/см}^3$  – плотность сажи;  $z$  – высота по оси пламени;  $v_z(z) = 2az$ , здесь  $a$  – постоянное ускорение, которое обычно считается равным  $25 \text{ м/с}^2$ . Процентное содержание углерода в конвертированном топливе по отношению к саже примерно равно  $n_s = m_s/m_c$ , где  $m_c$  – удельный массовый расход углерода на выходной части сопла.

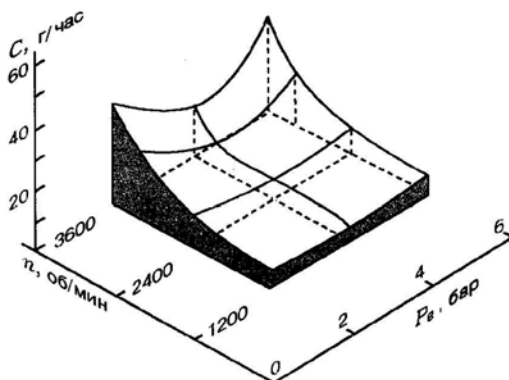
### 1.3 Сажеобразование в дизельных двигателях

Макрочастица углерода (сажи) наиболее ассоциирована с выхлопными газами дизельного двигателя или пиролизического обжаривания. Образующаяся в двигателе сажа – нежелательный продукт, который уменьшает его работоспособность, содействует загрязнению окружающей среды и отражается на здоровье человека, поскольку частицы сажи содержат молекулы полиароматических углеводородов. Например, американское регулирование ограничивает грузовики средней мощности выбросами частиц до  $0.05 \text{ г / (кВ}\cdot\text{ч)}$  [37].

Частицы сажи образуются в области между богатой топливом стороной реакционной зоны диффузионного пламени и струей горючего. Процесс сажеобразования можно рассматривать как переход с газовой фазы в твердую [9], в котором конверсия молекул углеводородного топлива, содержащих немного атомов углерода, в углеродистые частицы, содержащие несколько миллионов атомов углерода, является чрезвычайно сложным процессом. Самые мелкие частицы сначала образуются за счет коагуляции ПЦАУ. После этого концентрация сажи увеличивается за счет адсорбции ПЦАУ и, особенно, за счет реакций на поверхности частицы, ведущей к ее увеличению. Этот процесс описывается механизмом отщепления водорода и присоединения углерода [38]. Первичные частицы коагулируют в большие агрегаты, которые необязательно обнаруживаются в



выхлопных газах дизельного двигателя. Их обнаружение сильно зависит от времени превращения частиц в окислительной среде и температуры. Поэтому лишь несколько тысячных долей первоначально образующейся массы сажи не окисляются полностью и попадают в выхлопные газы дизельного двигателя.



**Рис. 9.** Параметры эмиссии сажи для четырехцилиндрового дизельного двигателя объемом 2,4 л [9]

Эмиссия сажи от дизельных двигателей составляет значительную часть аэрозоля в атмосфере даже при хороших условиях работы и зависит от параметров работы двигателя. Содержание сажи в аэрозолях в некоторых районах Германии достигает 20%. Эмиссия сажи четырехцилиндрового дизельного двигателя объемом 2,4 л [9] показана на рисунке 9. Видно, что при 2500 об/мин эмиссия относительно низка, но возрастает с повышением скорости.

На эмиссию сажи из дизельных двигателей оказывают влияние атомизации и конфигурации струи, способ подачи воздуха, степень турбулентности, давление, время инжекции и время задержки воспламенения [39].

Исследование частиц сажи, отобранных из выхлопного отверстия двигателей, показывает, что их распределение по размерам очень слабо зависит от режима работы и типа используемых двигателей. Средний диаметр частиц около  $200 \div 300 \text{ \AA}$ ,  $d_{002} = 3,51 \text{ \AA}$  и  $L_c = 12\text{-}20 \text{ \AA}$  [40]. В образцах сажи из выхлопной системы или отобранных при низких температурах выхлопа обнаруживаются тяжелые углеводороды, сконденсированные в агломераты, превращенные в смолистые вещества, при этом отношении Н/С увеличивается до единицы.

Время инжекции, как было указано выше, является весьма существенным фактором. Ранняя инжекция [33] позволяет инжектировать больше топлива, испарить его и перемешать с воздухом до воспламенения. Высокая скорость инжекции может также снизить сажеобразование. Повышение температуры подаваемого воздуха сокращает задержку воспламенения и, следовательно, промотирует сажеобразование

[39]. Как отмечено [11], реальные величины отношения С/О необходимо по возможности сохранять близкими к критическим, поскольку с ростом отношения С/О объемная доля сажи и размер частицы увеличиваются.

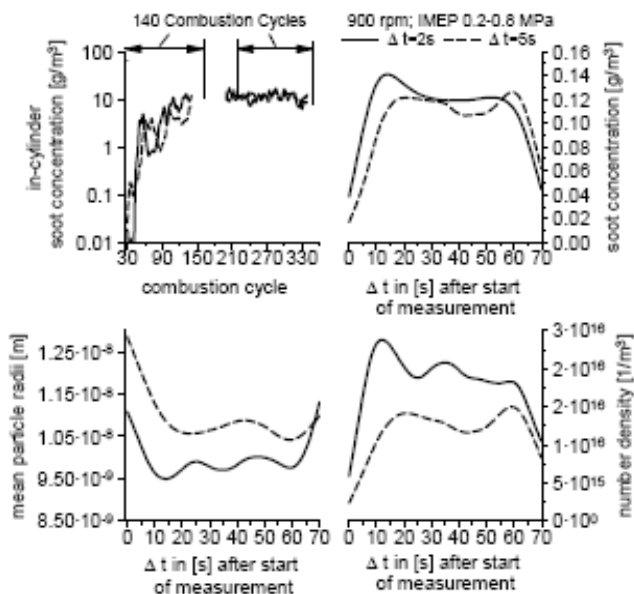
Выброс современными дизельными двигателями сажевых частиц размером менее 100 нм представляет интерес с физиологической точки зрения, так как может влиять на здоровье человека при вдыхании. Исследование динамики изменения размеров сажевых частиц, их распределения по размерам и концентрации при различных режимах работы двигателя дает информацию по оценке наиболее благоприятного влияния на здоровье человека. Проведенные исследования [37, 39, 41] показали, что дизельные двигатели выбрасывают даже при различных видах топлива сажевые частицы с их распределением по размерам с максимумом в пределах 90-110 нм. Результаты были получены с использованием лазерных методов диагностики [42-47].

В работе [48] методом RAYLIX исследовано влияние нестационарных условий работы дизельного двигателя на образование сажи и их концентрацию в выхлопной трубе при изменении нагрузки и числа оборотов, что наблюдается при работе на бездорожье. Особое внимание было уделено на режимы работы двигателя, формирующие сажевые частицы размером менее 100 нм, которые несут риск здоровью человека при вдыхании, и на понимание этих процессов. На рисунке 10 приведены результаты измерения плотности, размеров частиц и их концентрации в серии экспериментов с постоянной скоростью двигателя 900 об/мин и интервалом изменения давления в цилиндре от 0,4 МПа до 0,8 МПа (0,3-0,7 МПа – среднее эффективное давление) в 2 с и 5 с [48].

Результаты измерений RAYLIX дают подробную информацию о поведении свойств сажевых частиц, как показано на рисунке 10. В верхней левой диаграмме (рис. 10) показано изменение концентрации сажи в камере сгорания, а в верхней правой диаграмме – концентрация в выхлопе из цилиндра, измеряемая внутри оптического фланца. Рабочий цикл изменения давления укладывался в 60 с. Концентрация сажи практически остается постоянной величиной с появлением незначительных пиков вначале (шаг 2 с) и в конце цикла (шаг 5 с).

При изменении нагрузки средний размер сажевых частиц уменьшается с одновременным увеличением плотности частиц (рис. 10, нижняя часть диаграммы). Примечательно, что при шаге изменения нагрузки в 2 с плотность сажевых частиц возрастает, в то время как средний размер частиц уменьшается в большей степени по сравнению с изменениями при шаге в 5 с.





**Рис. 10.** Концентрация и размер сажевых частиц при 900 об/мин при изменении нагрузки [48]

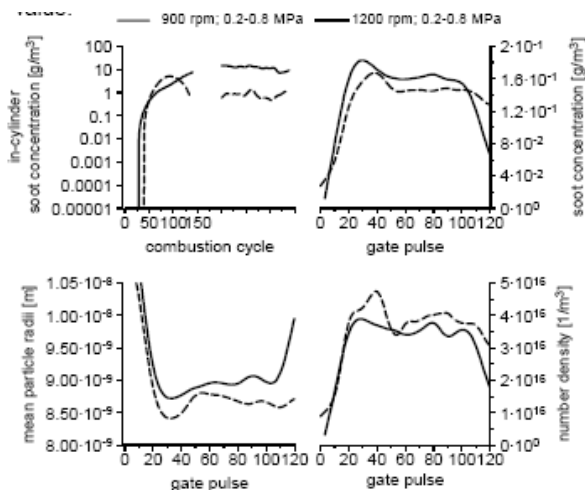
Для сравнения в поведении частиц сажи были проведены исследования при оборотах двигателя 900 и 1200 об/мин с изменением давления от 0,2 до 0,8 МПа с шагом в 3 с (рис. 11) [48]. Наблюдается сначала резкий рост концентрации сажевых частиц с последующим практически постоянным значением. Концентрация сажи в цилиндре имеет заметное превышение вначале при числе оборотов 1200 об/мин по сравнению с 900 об/мин, но в последующем ее концентрация становится меньше (см. рис. 11 левая верхняя диаграмма). При 1200 об/мин наблюдается уменьшение среднего размера частиц с увеличением их плотности по сравнению с 900 об/мин (рис. 11, нижняя часть диаграммы). Распределение сажевых частиц соответствует логарифмически нормальному со средним размером частиц 11,9 нм со стандартным отклонением  $\delta = 0,38$  [48].

В целом можно сказать, что в начальный момент запуска двигателя наблюдается рост концентрации и плотности сажевых частиц с одновременным уменьшением их среднего размера. С дальнейшим ростом нагрузки эти значения практически не меняются. С уменьшением нагрузки наблюдается обратный процесс – концентрация и плотность сажевых частиц уменьшается, а средний размер сажевых





частиц вновь возрастает [48]. При более высоких оборотах и нагрузке влияние на формирование сажи и ее окисление более значительно, чем при низких оборотах и низкой нагрузке, что проявляется в уменьшении концентрации сажи и средних размеров частиц. Это поясняется тем, что с ростом оборотов двигателя и повышением нагрузки происходит лучшее сгорание топлива в связи с ростом давления впрыска топлива и турбонаддува воздуха [48].



**Рис. 11.** Концентрация и размер сажевых частиц при 900 и 1200 об/мин при изменении нагрузки [48]



## Литература

1. *Thomson J.J.* On the masses of the ions in gases at low pressures // *Phil. Mag.* – Ser. 5. – 1899. – Vol. 48. – P. 547.
2. *Wilson H.A.* The Electrical Properties of Flames and Incandescent Solids. – London: University Press, 1912.
3. *Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. – М.: Физматлит, 2003.
4. *Мансуров З.А.* Сажеобразование в процессах горения (обзор) // *Физика горения и взрыва.* – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 137-156.
5. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al.* C60: Buckminsterfullerene // *Nature.* – 1985. – Vol. 318. – Pp. 162–163.
6. *Homann K.H.* Fullerenes and soot Formation – New Pathways to Large Particles in Flames // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1998. – Vol. 37. – P. 2434-2451.
7. *Height M.J., Howard J.B., Tester J.W., Vander Sande J.B.* Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes // *Carbon.* – 2004. – Vol. 42. – P. 2295–2307.
8. *Gerhardt P., Löffler S., Homann K.H.* The formation of polyhedral carbon ions in fuel-rich acetylene and benzene flames // 22 nd Int. Symp. Combust. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. – Pp. 395–401.
9. *Haynes B. S. and Wagner H. Gg.* Soot formation // *Progr. Energy Comb. Sci.* 1981. – Vol. 7. – Pp. 229–273.
10. *Homann K.H., Wagner H.G.* Some aspects of soot formation // *Dynamics of Exothermicity* / Ed. J. Ray Bawen (Combust. Sc. Technol. Book Series, Vol. 2). Carbon and Breach Publishers, 1996. – Pp. 151–184.
11. *Теснер П.А.* Образование сажи при горении // *Физика горения и взрыва.* – 1979. – Т. 15, № 2. – С. 3–14.
12. *Wagner H.Gg.* Soot formation in combustion // 17th Int. Symp. Combust. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1979. – Pp.3–19.
13. *Glassman I.* Soot formation in combustion processes // 22nd Int. Symp. Combust. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. – Pp. 295–311.
14. *Власов П.А., Варнатц Ю.* Кинетическое моделирование сажеобразования при пиролизе различных алифатических и ароматических углеводородов в ударных волнах // *Химическая физика.* – 2004. – Т. 23. – № 10. – С. 39-46.
15. *Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.Б. и др.* К вопросу о механизме образования сажевых частиц // *Кинетика и катализ.* – 2000. – Т. 41. – № 1. – С. 102-111.
16. *Graham S.C.* The collisional growth of soot particles at high temperatures//16th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1977. – P. 663-669.
17. *Howard J.B.* Carbon addition and oxidation reactions in heterogeneous combustion and soot formation // 23rd Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1991. – P. 1107-1127.
18. *Bockhorn H., Fetting F., Wenz H.W.* Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames//*Ber. Bunsen-Gesellschaft. Phys. Chem.* – 1983. – Bd. 87. – P. 1067-1085.



19. *Calcote H.F.* The role of ions in soot formation // Proc. III Intern. Seminar on Flame Structure. Alma-Ata, 1989.

20. *Diez E.J., Aalburg C., Sunderland P.B., Urban D.L., Yuan Z.-G., Faeth G.M.* Soot properties of laminar jet diffusion flames in microgravity // Combustion Flame. 2009. – Vol. 156. – Pp. 1514–1524.

21. *Фялков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.

22. *Королев Ю.М.* Рентгенография аморфных углеродных веществ: автореф. ... док. хим. наук: 02.00.04. – М.: ИХФ АН СССР, 1991. – 49 с.

23. *Mansurov Z.A.* Cool sooting flames of hydrocarbons // J. of Thermal Science, 2001. – Vol. 10, № 3. – P. 269-280.

24. *Вагнер Х.Г., Мансуров З.А.* Сажеобразование в процессах горения // Химия и химическая технология. Современные проблемы: ежегод. обзор статей ученых-химиков / под ред. проф. З.А. Мансурова. – Алматы, 2004. – С. 35-68.

25. *Степанов Е.М., Дьячков Б.Г.* Ионизация в пламени и электрическое поле. – М.: Металлургия, 1968. – 312 с.

26. *Лаутон Дж., Вайнберг Ф.* Электрические аспекты горения / пер. с англ.; под ред. В.А. Попова. – М.: Энергия, 1976. – 296 с.

27. *Böhm H., Hesse D., Jander H., et al.* The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames // 22th Symp. (Intern.) in Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. – P. 403-411.

28. *Bönig M., Feldermann C., Jander H., et al.* Soot formation in premixed C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> flat flames at elevated pressure // 23rd Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1990. – P. 1581-1587.

29. *Böhm H., Feldermann C., Heidermann T., et al.* Soot formation in premixed C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-air flames for pressure up to 100 atm // 24th Symp. (Intern.) in Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1992. – P. 991-998.

30. *Homann K.H., Wagner H.G.* Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames // 11th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1967. – P. 371-379.

31. *Bachmann M., Wiese W., Homann K.H.* PAH and aromers: precursors of fullerenes and soot // Proc. Combust. Inst. – 1996. – Vol. 26. – P. 2259–2267.

32. *Яндер Х., Вагнер Г.Д.* Образование ионов, кластеров, нанотрубок и частиц сажи в углеводородном пламени // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42. – № 6. – С. 82-88.

33. *Henein N.A.* Analysis of pollutant formation and control and fuel economy in diesel engines // Prog. Energy Combust. Sci. – 1976. – Vol. 1. – P. 165-207.

34. *Petereit N.* Untersuchung des Russwachstums in orgemischten atmosphärischen Ethen-Flammen: Dissertation. Gettingen, 1992.

35. *Böhm H., Bönig M., Felderman C., et al.* Pressure depehdence of formation of soot and PAH in premixed flames: Soot Formation in Combustion / Ed. H. Bockhorn // Springer Series in Chemical Physics. – Berlin: Springer Verlag, 1994. – Vol. 59. – Pp. 145–164.

36. *Hyun I. Joo, Ömer L., Gülder.* Soot formation and temperature structure in small methane-oxygen diffusion flames at sub critical and supercritical pressures // Combust. Flame. – 2010. – Vol. – 157. – Pp. 1194–1201.



37. *Flesch T., McCarthy C., Basn A., Udovich C., et al.* A new clean diesel technology: Demonstration of ULEV emissions on a Navistar diesel engine fueled with dimethyl ether // SAE paper 950061: Proc. Int. Congress and Exposition. – Detroit, Michigan.

38. *Frenklach M., Clary D.W., Gardiner W.C., and Stein S.E.* Effect of fuel structure on pathways to soot//21st Int. Symp. Combust. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1986. – P. 67.

39. *Khan I.M.* Formation and combustion of carbon in a diesel engine//Inst. Mech. Eng. Pros. – 1969. – Vol. 184. – No. 35. – Pp. 36–43.

40. *Munoz R.H., Charalampopoulos T.T.* Evolution of compositional and structural properties of soot in premixed alkane flames // 27th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1998. – P. 1471-1479.

41. *Pungs A., Pischinger S., Bäcker H., Lepperhoff G.* Analysis of the Particle Size Distribution in the Cylinder of a Common Rail Diesel Engine during Combustion and Expansion, SAE-Paper No.: 2000-01-1999, Paris (2000).

42. *Dec J. E., zur Loye A. O., Siebers D.* Soot Distribution in a D. I. Diesel Engine using 2-D Laser-Induced Incandescence, SAE-Paper No.: 910224 (1991).

43. *Tait N.P., Greenhalgh D.A.* PLIF imaging of fuel fraction in practical devices and LII imaging of soot // Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie. 97:1619-1625, 1993.

44. *Roth P., Filippov A.V.* In situ ultrafine particle sizing by a combination of pulsed laser heatup and particle thermal emission // J. Aerosol Sci. – 1996. – 27(1), 95.

45. *Will S., Schraml S., Leipertz A.* Comprehensive two-dimensional soot diagnostics based on laser-induced incandescence (LII) // 26 Symp. (Inter.) on Combustion, The Combustion Institute. – Pittsburgh, 1996. – P. 2277-2284.

46. *Mewes B., Seitzman J.M.* Soot volume fraction and particle size measurements with laser-induced incandescence // Applied Optics. – Vol. 36. – Issue 3. – Pp. 709-717. 1997.

47. *Snelling D.R., Smallwood G.J., Campbell I.G., et. al* Development and Application of Laser Induced Incandescence (LII) as a Diagnostic for Soot Particulate Measurements // AGARD 90 Symp. of the Propul. Energ. Panel on Advanced Non-Intrusive Instr. for Propulsion Engines.: 23.1-23.9, 1997.

48. *Stumpf M., Velji A., Spicher U., et. al.* Investigations on soot emission behavior of a common-rail diesel engine during steady and non-steady operating conditions by means of several measuring techniques. SAE-Paper No.: 01-2154 (2005).



### МЕХАНИЗМ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ

Механизм сажеобразования до настоящего времени до конца не изучен. Это объясняется довольно сложными явлениями, происходящими в пламени, а само сажеобразование протекает за очень короткое время, исчисляемое долями секунды [1, 2]. Всякое вновь образованное пламя формирует преимущественно свой механизм сажеобразования, который к тому же может видоизменяться в процессе эксперимента или дополняться другими механизмами.

Теория механизма сажеобразования должна включать в себя физико-химическую модель сажеобразования в пламени и ее математическое описание. Чрезвычайная сложность механизма сажеобразования подтверждается сложностью и неоднозначностью структуры и физических свойств частиц сажи при горении. Так как сажа представляет собой метастабильный продукт процесса горения, то не исключается возможность существования нескольких путей перехода (механизмов) в это состояние в зависимости от конкретных условий реализации процесса.

Несмотря на разнообразие условий горения, вида топлива и горелочных устройств, влияющих на процесс формирования частиц сажи, в настоящее время установлены общие стадии процесса. При частичном окислении или пиролизе исходного углеводорода образуются простейшие радикалы  $\text{CH}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}$ , реакции между которыми приводят к появлению молекул ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$ , а затем к формированию полииновых молекул  $\text{C}_{2n}\text{H}_2$  ( $n = 2, 3, \dots$ ), имеющих линейную структуру, и молекул полициклических ароматических углеводородов (ПЦАУ). Считается, что ПЦАУ являются ключевыми промежуточными соединениями в сажеобразовании и являются предвестниками (зародышами) образующихся частиц сажи с молекулярной массой 500–2000 а.е.м. [3, 4]. Затем частицы растут за счет поверхностного роста в реакциях со многими молекулами ацетилена и коагуляции. Процесс конверсии углеводородных топлив в полициклические ароматические углеводороды и сажу при горении схематически представлен на рисунке 1 [5]. При этом широко используется схема эволюции сажеобразования, состоящая из следующих параллельных стадий [6, 7]:

– *нуклеация частиц*. ПЦАУ больших размеров в основном формируются путём последовательных химических газофазных реакций радикалов малых ПЦАУ с ацетиленом, ПЦАУ и радикалов ПЦАУ. При определенном размере разные виды ПЦАУ взаимо-



действуют друг с другом, в то время как индивидуальные ПЦАУ продолжают расти и происходит образование частицы (нуклеация) [8];

– *рост поверхности*. Подавляющая часть массы частиц сажи (более 95%) образуется за счет поверхностного роста, а не за счет образования зародышей. Реакции на поверхности растущих частиц значительно способствуют аккумулярованию массы углерода. Предполагают, что такие реакции похожи на реакции ПЦАУ, реакционные стороны которых активируются отщеплением водорода, в то время как рост конкурирует с окислением при участии молекул  $O_2$ , радикалов  $OH$  и атомов  $O$ . Ацетилен и ПЦАУ возможно являются частицами роста, а их относительный вклад, по-видимому, зависит от условий [9, 10]. Снижение скорости роста поверхности частиц с растущим размером частиц согласуется с уменьшением экспериментально наблюдаемых отношений  $H/C$  [11-13];

– *коагуляция частиц*. Размеры частиц увеличиваются посредством столкновения растущих частиц сажи. Коагуляция эффективно протекает для относительно мелких частиц, которые обладают высокой скоростью роста (вплоть до диаметра  $\sim 10$  нм), что характерно для пламен предварительно перемешанной смеси низкого давления. Вначале сталкивающиеся частицы полностью коалесцируют с выходом новых сферических структур, в то время как позднее они агрегируют во фрактальные кластеры, т.е. цепочноподобные структуры [14].



**Рис. 1.** Схематическое изображение процесса сажеобразования в гомогенных системах или в пламенах предварительно перемешанной смеси [5]

Формирование молекулярных зародышей является первым важным шагом в процессе сажеобразования. Углеводородное топливо подвер-



гается либо чистому, либо окислительному пиролизу, разлагаясь на небольшие углеводородные радикалы. В условиях богатых смесей радикалы реагируют с образованием низших углеводородов, таких, как ацетилен ( $C_2H_2$ ). Затем происходит построение крупных углеводородных молекул, содержащих достаточно большое количество атомов углерода, таких, как полиины и полиароматические углеводороды, которые составляют основу для молекулярных зародышей сажи. В зависимости от типа молекул, образующих зародыши, различают несколько конкурирующих моделей формирования сажи: полииновую, полиароматическую и ионную [5, 15-18].

За последнее время были созданы численные алгоритмы для расчета временных характеристик процесса формирования сажевых частиц, выхода сажи и функции распределения частиц по размеру, объединяющие механизмы, лежащие в основе полииновой и полиароматической моделей [19, 20]. Но даже такая объединенная модель не способна объяснить имеющиеся экспериментальные данные о наличии положительного и отрицательного заряда на сажевых частицах, образующихся в углеводородно-воздушных пламенах и определяющих ионный механизм [21, 22].

Понимание ионного механизма формирования сажевых частиц за последнее время получило дальнейшее развитие. Как известно, сажевые частицы приобретают заряд на ранних стадиях сажеобразования. Анализ показал, что основной причиной формирования положительно и отрицательно заряженных частиц сажи является взаимодействие первоначально нейтральных частиц с образующимися ионами и электронами [23]. При этом на начальной стадии взаимодействия вследствие более высокой скорости прилипания электронов к сажевым частицам на них аккумулируется значительный отрицательный заряд. Так, частицы с диаметром 100-150 нм могут приобретать до 40-60 элементарных зарядов. С течением времени ( $\sim 5$ -10 мс) за счет взаимодействия, в основном, отрицательно заряженных сажевых частиц с положительными ионами (главным образом, с  $C_2H_3O^+$ ,  $C_3H_3^+$ ) распределение наночастиц по заряду становится более симметричным [23, 24]. При этом число положительно заряженных частиц примерно составляет 36%, нейтральных – 24% и отрицательно заряженных – 40% [24]. Следует отметить, что именно симметричное распределение сажевых частиц по заряду было зарегистрировано в пропан-воздушном пламени, а максимальный заряд частиц не превышал  $q = \pm 10e$  [25]. Очевидно, что основным механизмом появления заряженных частиц в пламени и в камерах сгорания энергоустановок является результат взаимодействия ионов и электронов с сажевыми частицами. Наличие в пламени ионов, электронов и заряженных частиц определяет ионный механизм формирования частиц сажи [26-30].

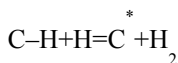


## 2.1 Полииновая модель сажеобразования

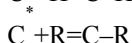
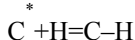
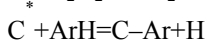
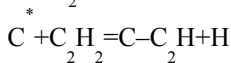
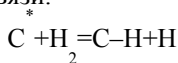
Полииновая модель основана на том факте, что термическая стабильность полиинов, простейшим из которых является ацетилен, увеличивается с ростом температуры, в то время как стабильность других соединений, образующихся при горении углеводородных топлив, падает. Увеличение термодинамической стабильности ацетилена с ростом температуры приводит к тому, что все углеводороды в пламенах практически полностью распадаются до ацетилена, концентрация которого превалирует в сажевой зоне пламени [31, 32]. Это позволяет предположить, что именно «ацетиленовый путь» при высоких температурах может оказаться наиболее близким к механизму образования сажевого аэрозоля, который имеет место при конденсации чистого углеродного пара [33].

Полииновая модель предполагает, что каждый радикал, способный сформировать полииновые комплексы, становится центром полимеризации. Полииновая молекула ( $C_{2n}H_2$ ) и полииновый радикал ( $C_{2n}H$ ) или две молекулы реагируют, приводя к образованию полииновых комплексов со свободной связью, к которому опять присоединяется полииновая молекула [2, 15, 33-35]. Этот процесс можно рассматривать как полимеризацию полиинов, которая ведет к образованию полимерных глобул (зародышей):  $C_{10}H_3(C_{10}H_2)_3(C_{10}H_2)_2 \rightarrow$  ядро полимеризации. Рассматриваются следующие гетерогенные реакции на поверхности глобул в процессе их роста [34, 36].

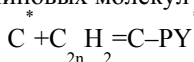
1. Возникновение активной связи:



2. Тушение активной связи:



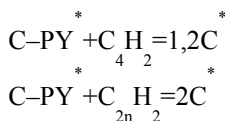
3. Присоединение полииновых молекул к активной связи:



4. Размножение активных связей:



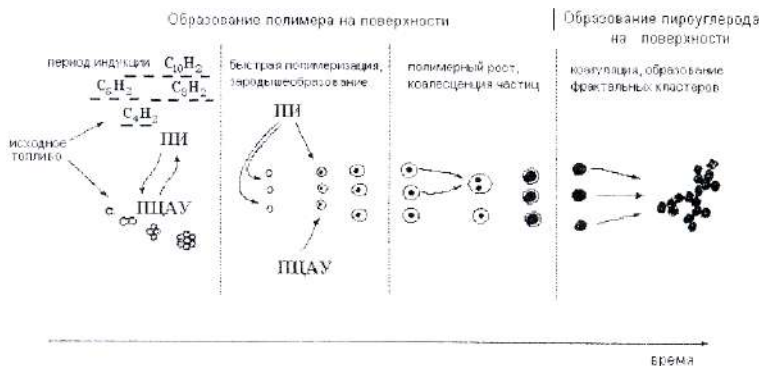




Здесь  $\text{PY} = \text{C}_{2n}\text{H}_4$ ,  $\text{Ar}$  – ариловый радикал,  $\text{R}$  – углеводородный радикал.

В таком рассмотрении скорость нуклеации (образование зародышей сажевых частиц) равна скорости образования полииновых комплексов. Первичные сажевые частицы в данной модели имеют полимерную структуру и высокую скорость роста поверхности частиц. Образовавшиеся частицы коагулируют друг с другом в результате столкновений. Таким образом, возникают кластеры и агрегаты разной фрактальности.

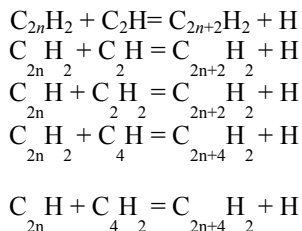
В качестве детализации ацетиленового пути была предложена кинетическая модель сажеобразования, рассматривающая процесс образования первичного сажевого аэрозоля как химическую конденсацию «пересыщенного полиинового пара», представленная на рисунке 2 [34].



**Рис. 2.** Механизм сажеобразования, принятый в полииновой модели [34]

В течение периода индукции сажеобразования молекула углеводорода исходного вещества пиролизруется, и в результате формируются два основных семейства углеводородов: полициклические ароматические молекулы и полииновые [2, 37]. По сравнению с довольно медленным наращиванием числа ароматических колец в молекуле ПЦАУ, которое требует пять-семь элементарных стадий, рост длины полииновой молекулы идет в одну стадию в результате протекания быстрых радикальных реакций:





Вследствие этого концентрации полииновых молекул  $C_4H_2$ ,  $C_6H_2$ ,  $C_8H_2$  и т.д. достигают высоких значений, и полиины обнаруживаются среди основных промежуточных продуктов распада исходного углеводорода в пламенах и в процессах пиролиза. Этот факт, вместе с исключительно высокой химической активностью полиинов в реакциях полимеризации, явился основными аргументом в пользу предположения о том, что именно эти молекулы представляют собой газообразные сажевые предшественники, что составляет базис полииновой модели [2, 38].

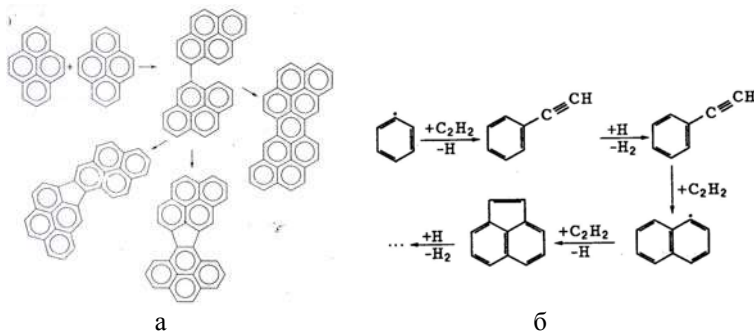
Современные экспериментальные и теоретические исследования указывают на то, что наиболее стабильными структурами углеродородных кластеров до  $C_{20}$  являются цепочки и циклы (аналог цепочки бесконечной длины). При этом стабильность полииновых молекул уменьшается с увеличением их длины, а экспериментально обнаруженные цепочки не были длиннее, чем  $C_{12}H_2$  [34]. Таким образом, при высокой температуре, когда связи C-H становятся относительно непрочными, углеродные остовы ацетилена и полиинов сохраняются как наиболее стабильные из всех возможных структур малых углеродных кластеров. Эти результаты подтверждают современный полииновый механизм, основанный на теории быстрых химических соединений.

## 2.2 Полиароматическая модель сажеобразования

Вторая наиболее распространенная гипотеза, объясняющая механизм сажеобразования, рассматривает в противоположность ацетиленовому пути процесс образования первичных частиц сажи за счет коагуляции больших полициклических ароматических молекул (ПЦАУ) – «ароматический путь» [17]. Теоретическая разработка «ароматического пути» образования сажи состояла в том, чтобы показать, каким образом ароматические компоненты могут коагулировать с образованием первичных частиц аэрозоля. Одним из кинетических путей роста ПЦАУ и сажи является путь последовательного наращивания циклов в реакциях с участием ацетилена (механизм Н-



отщепления –  $C_2H_2$ -присоединения) (рис. 3, а) [39], а также механизм полимеризации на примере пирена (рис. 3, б) [40-42].



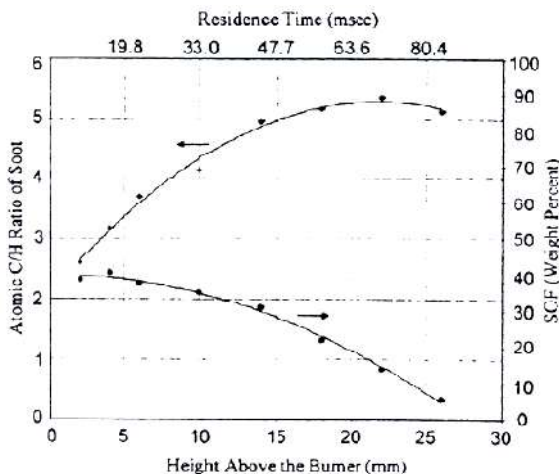
**Рис. 3.** Возможные пути роста ПЦАУ: а – механизм Н-отщепления –  $C_2H_2$ -присоединения [39]; б – полимеризация ароматических компонентов [40-42]

Показано, что для ПЦАУ молекул массой 600 а.е.м. и более ван-дер-ваальсовы взаимодействия становятся сравнимыми с химическими (порядка 22 ккал/моль) и процесс столкновений между ними становится долгоживущим. При этом наличие высокой концентрации радикалов в сажевой зоне способствует тому, что значительная доля ПЦАУ-частиц такого размера может иметь одну или несколько свободных валентностей. Эти факторы способствуют эффективной коагуляции больших частиц ПЦАУ и вероятность химической сшивки (эффективность коалесценции) при столкновении для них приближается к единице [17, 43, 44].

В полиароматической модели образующиеся ароматические углеводороды (бензол, толуол и др.) рассматриваются как стабильные структуры, способные к последовательному росту. В рамках этой модели отдельные молекулы полиароматических углеводородов (ПАУ мономеры), достигшие определенного размера, например молекулы пирена  $C_{16}H_{10}$  (их размер 0,724 нм), содержащие четыре бензольных кольца и считающиеся основным строительным материалом для образования сажевых частиц в пламенах, начинают при столкновении с другими молекулами кластеризоваться, т.е. формировать ПАУ-димеры, ПАУ-тримеры и т.д. (см. рис. 3, б) [5]. Кластеры с диаметром  $d \approx 2$  нм, которые рассматриваются в качестве первичных частиц, образуются в результате коалесценции этих молекул. В сажеобразующих пламенах (для таких пламен эквивалентное отношение топливо/окислитель  $\phi > 2$ ) концентрация молекул пирена составляет

$10^{12}$ - $10^{14}$  см<sup>-3</sup>, а первичных частиц  $10^{11}$ - $10^{12}$  см<sup>-3</sup> [5, 45]. В конце концов, такие ПАУ-кластеры эволюционируют в твердые частицы. Важной стадией формирования полидисперсного ансамбля сажевых частиц в данной модели является рост поверхности образовавшихся кластеров и частиц за счет осаждения молекул из газовой фазы [17]. Этот механизм аналогичен механизму формирования ПАУ-молекул в газовой фазе, т.е. в основе его лежит присоединение к свободной связи находящейся на поверхности молекулы ПАУ ацетилена. Свободные связи на поверхности частиц образуются в результате гетерогенных реакций с  $\text{H}_2/\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}/\text{O}$ . И в этой модели коагуляция первичных частиц играет весьма важную роль в формировании более крупных кластеров и агломератов и, в конечном счете, в формировании распределения частиц по размеру.

Как известно, молекулы массой до 300 а.е.м. в сажевой зоне пламени состоят в основном из низших полиинов ( $\text{C}_4\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{C}_8\text{H}_2$ ) и полициклических ароматических углеводородов от нафтадена до коронена [33, 37, 46]. Концентрация этих углеводородов достигает максимума как раз перед появлением частиц сажи. При горении предварительно перемешанной смеси  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$  при  $P = 1$  бар и эквивалентным соотношением для топлива  $\phi = 2,1$  максимальная концентрация ПЦАУ наблюдается на высоте 2 мм от поверхности горелки (рис. 4) а перечень преобладающих видов полиароматических углеводородов представлен в таблице 1 [47].



**Рис. 4.** Изменение соотношения C/H и весового процента выхода ПЦАУ по высоте пламени при горении  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ ,  $P = 1$  бар,  $\Phi = 2,1$  [47]

Было установлено, что наибольшее содержание ПЦАУ (примерно 40% от всей растворимой массы), наблюдаемых по высоте пламени, соответствует пирену (202 а.е.м) и циклопентапирену (226 а.е.м.) (рис. 5) [47]. При этом массовый выход растворимой части и соотношение С/Н являются функциями высоты пламени. Массовый выход растворимой части уменьшается по высоте пламени с 40% на расстоянии 2 мм от края горелки, до 5% на высоте 26 мм, а отношение С/Н, соответственно при той же высоте, возрастает с 2,6 до 5,1 [47]. Следует отметить, что соотношение С/Н для сажевых частиц, образующихся в пламени углеводородов при низком давлении, имеет и более высокие значения (С/Н ~ 10), что обычно характеризует более высокую степень их ароматичности [37].

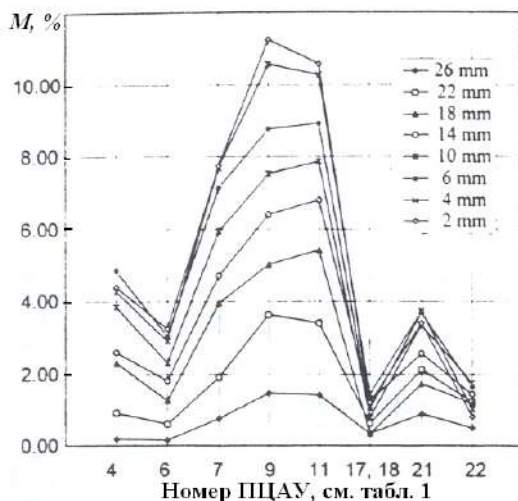
Таблица 1

**Преобладающие виды ПЦАУ в экстрактах сажи, образующейся при горении предварительно перемешанной смеси  $C_3H_8/O_2$  ( $P = 1$  бар,  $\Phi = 2,1$ ) [47]**

Название	Масса	Формула (С/Н)	Название	Масса	Формула (С/Н)
1. Нафталин	128,2	$C_{10}/H_8$ (1,25)	12. Бенз[а]антрацен	228,3	$C_{18}/H_{12}$ (1,5)
2. Бифенилен	152,2	$C_{12}/H_8$ (1,5)	13. Хризен	228,3	$C_{18}/H_{12}$ (1,5)
3. Аценафтилен	152,2	$C_{12}/H_8$ (1,5)	14. Бензо[j]флуорантен	252,3	$C_{20}/H_{12}$ (1,67)
4. Фенантрен	178,2	$C_{14}/H_{10}$ (1,4)	15. Бензо[b]флуорантен	252,3	$C_{20}/H_{12}$ (1,67)
5. Антрацен	178,2	$C_{14}/H_{10}$ (1,4)	16. Бензо[k]флуорантен	252,3	$C_{20}/H_{12}$ (1,67)
6. 4Н-Циклопента[def] фенантрен	190,2	$C_{15}/H_{10}$ (1,5)	17. Бензо[e]пирен	252,3	$C_{20}/H_{12}$ (1,67)
7. Флуорантен	202,3	$C_{16}/H_{10}$ (1,6)	18. Бензо[а]пирен	252,3	$C_{20}/H_{12}$ (1,67)
8. Бенз[е]аценафтилен	202,3	$C_{16}/H_{10}$ (1,6)	19. Перилен	252,3	$C_{20}/H_{12}$ (1,67)
9. Пирен	202,3	$C_{16}/H_{10}$ (1,6)	20. Индено[1,2,3cd]пирен	276,3	$C_{22}/H_{12}$ (1,83)
10. Бензо[ghi]флуорантен	226,3	$C_{18}/H_{10}$ (1,8)	21. Бензо[ghi]перилен	276,3	$C_{22}/H_{12}$ (1,83)
11. Циклопента[cd]пирен	226,3	$C_{18}/H_{10}$ (1,8)	22. Коронен	300,4	$C_{24}/H_{12}$ (2,0)



Электронно-микроскопический анализ показал присутствие на высоте 2,5 мм псевдосферических частиц (начальные единицы) со средним диаметром 9,05 нм без степени агрегации, которые соответствуют начальной стадии роста сажевых частиц и характеризуются низким соотношением С/Н.



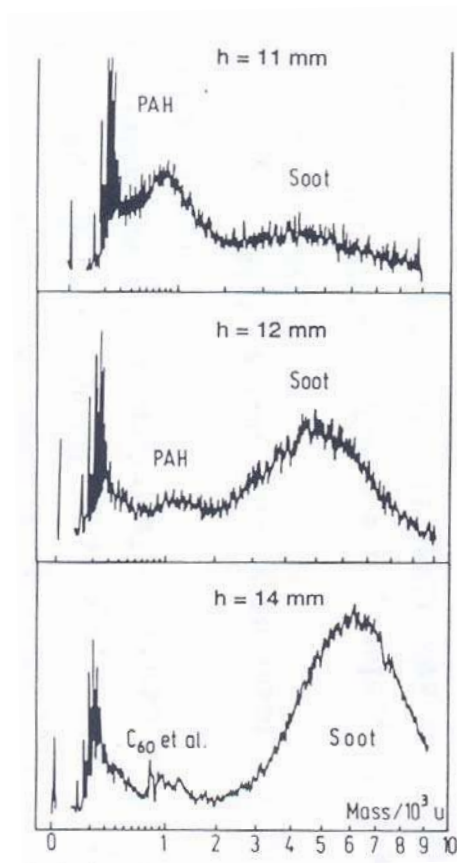
**Рис. 5.** Концентрационные профили преобладающих ПЦАУ по высоте пламени:  $M$  – масса ПЦАУ в саже, % [47]

Дальнейший рост по высоте пламени соотношения С/Н сопровождается коалесценцией первичных единиц и наращиванием массы сажи путем взаимодействия ПЦАУ вплоть до высоты 14 мм над поверхностью реактора, где значение С/Н достигает максимума – 5,1 и дальнейший рост частиц сажи происходит за счет поверхностного роста и коагуляции [47]. На рисунке 6 показана последовательность изменения массы частиц по высоте пламени для трех фиксированных значений времени в пламени  $C_2H_4/O_2$  при  $C/O = 1,12$ ,  $P = 2,7$  кПа и  $V = 42$  см/с [1, 48]. Процесс наращивания массы частиц сажи происходит за счет поверхностного роста и коагуляции больших молекул ПЦАУ [48].

Результаты подтверждают теорию полиароматического механизма роста частиц сажи.

При горении простых веществ, например метана, кинетика роста частиц сажи лимитируется скоростью образования первого ароматического кольца через циклизацию линейных цепочек атомов углерода [49].





**Рис. 6.** Начало образования сажи путем коагуляции ПЦАУ [48]

### 2.2.1 Образование первого ароматического кольца

Образование первого ароматического кольца в пламени неароматических топлив начинается с соединения винила с ацетиленом (рис. 7) [17]. При высоких температурах это кольцо получается при соединении ацетилена с радикалом  $n\text{-C}_4\text{H}_3$ , образующимся с отщеплением H из винилацетилена, с образованием фенил-радикала [17, 50]. При низких температурах в ходе взаимодействия ацетилена с винилом образуется  $n\text{-C}_4\text{H}_5$ , который приводит к образованию бензола. Бензол- и фенил-радикалы могут превращаться по одной и той же реакции отщепления H (рис. 7).





Рис. 7. Два пути реакции формирования первого ароматического кольца [17]

Расчеты проводились в интервале температур 1500 ÷ 2500 К при соотношении топливо/окислитель 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2. Исследовался радикально-цепной механизм горения метана, включающий 87 элементарных реакций. Значения предэкспоненциальных множителей, энергии активации и порядков реакции взяты из работы [51]. Для реакций 60-87 эти константы неизвестны и варьировались таким образом, чтобы получить максимальную концентрацию ПЦАУ. При этом предэкспоненциальный множитель изменялся в пределах  $10^{12} \div 10$ , что соответствует переходу от радикального механизма к ионному механизму образования полициклических углеводородов.

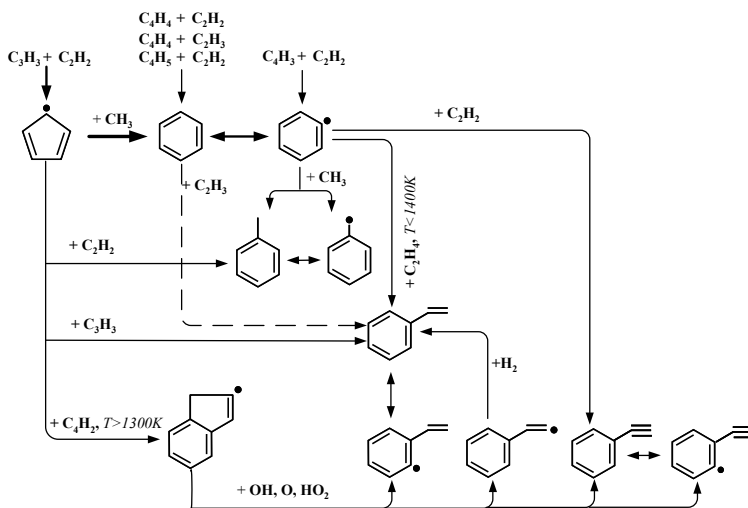
Известен механизм формирования первого ароматического кольца в химически реагирующей системе в результате рекомбинации пропаргильных радикалов  $\text{C}_3\text{H}_3$ , образующихся при взаимодействии молекул ацетилена с метиленовыми радикалами [39]. Данный механизм, по последним исследованиям [52], является доминирующим.

Славинская и Франк [53] разработали относительно короткий кинетический механизм (93 частицы и 729 реакций) для описания образования полиароматических углеводородов и их роста до 5 ароматических колец для пламен метана и этана на основе анализа данных в литературе за последние 30 лет. Детально проанализированы реакции ПЦАУ по низкотемпературному и высокотемпературным маршрутам до и выше 1550 К. На рисунке 8 представлены наиболее существенные реакционные пути образования молекул первого ароматического кольца для температур ниже 1550 К, где ключевой реакцией является реакция  $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_5\text{H}_5$ . При этой температуре пропаргил радикал реагирует с  $\text{C}_4\text{H}_3$ , образуя первый  $\text{C}_5\text{H}_5$ . Реакции  $\text{C}_4\text{H}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4$  и  $\text{C}_4\text{H}_5$  с ацетиленом и этинилрадикалом соответственно играют заметную роль в образовании бензола в этом температурном режиме. Другие молекулы с одним ароматическим кольцом и радикалы с боковыми цепями образуются в реакции циклопентадиенила с ацетиленом и пропаргилом из фенила и бензола. Возможный реакционный путь стерина и фенилацетилена – это



окисление инденила в основной реакционной зоне, которая достаточно богата радикалами O, OH, HO<sub>2</sub>. Инденил может образовываться при рекомбинации C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> в значительных количествах уже при температурах 1300 K.

Ранее было установлено, что скорость образования полиароматических углеводородов зависит от температуры пламени и определяется множеством элементарных химических реакций, в том числе участвующих в формировании первого ароматического кольца [54, 55]. Из-за кинетической обратимости механизма присоединения ацетилена с отщеплением водорода в процессе формирования первого ароматического кольца с последующим образованием полиароматических углеводородов (например, пирена) создаются конкурентные условия для других путей реакций формирования полиароматических соединений [54]. В частности, широко признается, что резонансно-стабилизированные свободные радикалы могут играть решающую роль в формировании ароматических соединений с последующим ростом их молекулярного веса. Эти свободные радикалы пропаргила, бензила и циклопентадиенила могут участвовать в формировании молекулы бензола [56].



**Рис. 8.** Основные реакционные пути образования молекул одного ароматического кольца при  $T < 1550$  K при исследованиях пламени метана и этилена. H<sub>2</sub>CCCH обозначен как C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> [53]

Результатами моделирования [57] установлено, что существуют два главных пути образования бензола в богатых топливом, предварительно

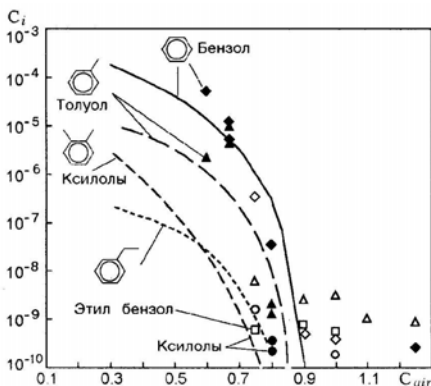


перемешанных диффузионных пламенах; оба включают резонансно-устойчивые радикалы. Они включают в себя реакцию радикалов аллила и пропаргила и самопроизвольную реакцию радикалов пропаргила. Было показано, что образование первого ароматического кольца является результатом, вероятнее всего, самостоятельной реакции пропаргил радикалов [57]. Последующие теоретические исследования показали, что самореакции пропаргил радикалов могут образовывать большое количество колебательно вращательных возбужденных комплексов, которые через процесс взаимной изомеризации могут формировать бензол через фенил+Н или через С-Н деление [58-60].

В работе [42] с помощью термохимического группового метода оценена энергетика превращений некоторых ПЦАУ и на основании полученных данных рассчитаны константы равновесия между ПЦАУ и  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Важным результатом этой работы был вывод о наличии в однородной равновесной системе при  $T > 1700$  К некоторых "критических" сильно конденсированных ПЦАУ, концентрация которых минимальна в широких пределах внешних условий. Следствием этого вывода является заключение о наличии термодинамического барьера для процесса образования сажи в высокотемпературной однородной системе.

Для моделирования образования ароматических соединений и ПЦАУ в промышленном горении была использована подробная кинетическая модель [61]. Для предварительного представления высокотурбулентной высокорекционной зоны типичного промышленного горения диффузионного пламени применялась модель реактора

идеального смешения. С помощью этой модели определялась эмиссия ароматических соединений и ПЦАУ при изменении эквивалентного соотношения. В полномасштабной промышленной печи, расположенной в Sandia National Laboratories, температура реактора идеального смешения предполагалась была 1500 К. Топливный состав подбирался так, чтобы соответствовать использованному в экспериментах: 16% –  $\text{H}_2$ , 7.3% – пропана, 76.7% – природного газа. Время осаждения принималось равным 10 с для приближенного опре-



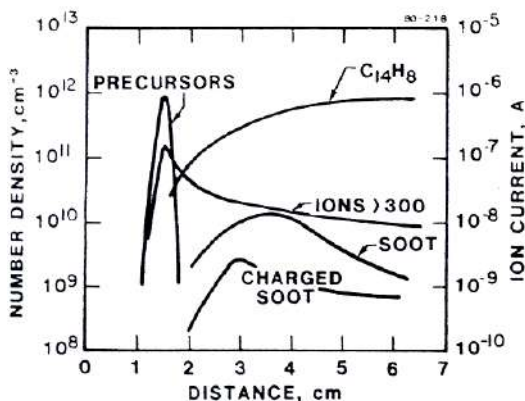
**Рис. 9.** Сравнение результатов эксперимента (светлые значки) с результатами детального химического кинетического моделирования (темные значки).  $C_i$ ,  $C_{air}$ , г/см<sup>3</sup> [61]

деления концентрации бензола в отработанном газе. Результаты сопоставления расчета с экспериментом показаны на рисунке 9 [61]. Видно, что детальные химические кинетические модели могут быть полезны для интерпретации экспериментальных данных.

Экспериментальному и расчетно-теоретическому моделированию сажеобразования при окислении углеводородов в ударных волнах посвящена работа [2].

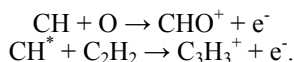
### 2.3 Ионная модель сажеобразования

Помимо полииновой и полиароматической моделей формирования сажевых частиц, начиная с середины 60-х годов прошлого столетия, разрабатывалась и ионная модель. В основе ее лежит тот факт, что в ацетилено-кислородных пламенах перед зоной образования сажевых частиц была зарегистрирована достаточно высокая концентрация положительных тяжелых полиароматических углеводородных ионов, которые согласно этой модели являются предвестниками малых сажевых частиц (рис. 10) [28, 30, 62, 63]. В дальнейшем такие же положительно заряженные предвестники  $\text{PAU}^+$  с массой  $\sim 2000$  а.е.м. наряду с фуллереноподобными ионами были обнаружены при низком давлении и в других ламинарных углеводородных пламенах (например, в бензол-кислородном и бутаноацетилен-кислородном пламенах) [29, 64, 65].

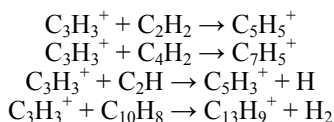


**Рис. 10.** Концентрационные профили ионов, сажевых частиц в  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  при  $P = 2,7$  кПа,  $\phi = 3,5$  [28]

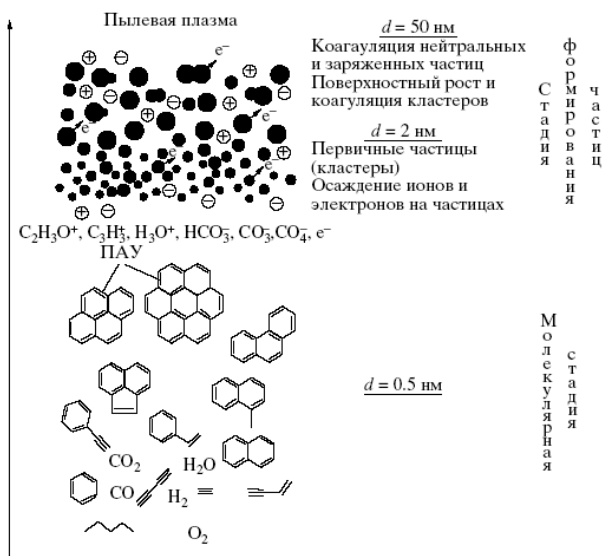
Основными реакциями начального процесса хемоионизации, в результате которых образуются первичные сажевые зародыши, являются реакции [63]:



Согласно ионной модели образование положительно заряженных сажевых предвестников (ПАУ<sup>+</sup>) происходит в результате взаимодействия ионов  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  и их производных с полииновыми молекулами или с полиароматическими радикалами, например, по следующим реакциям:



и далее (например,  $\text{C}_{13}\text{H}_9^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_9^+ + \text{H}_2$ ). Часть из этих предвестников в результате соединения с электронами становится нейтральной и образует малые сажевые частицы, которые увеличиваются в размере вследствие конденсации ПАУ молекул на их поверхности. При этом может присутствовать как положительно заряженная, так и нейтральная фракция сажевых частиц. На рисунке 11 показана принципиальная схема формирования полидисперсного ансамбля заряженных и нейтральных частиц в пламени углеводородных топлив [66].



**Рис. 11.** Схематическое изображение процесса формирования полидисперсного ансамбля заряженных сажевых частиц в углеводородных пламенах [66]

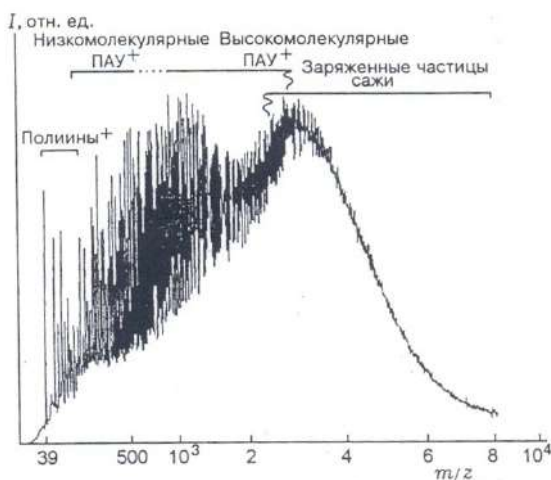
Важную роль в формировании как заряженных, так и нейтральных частиц, играют ионы и электроны, концентрация которых сильно зависит от величины  $\alpha$ . Для стехиометрических углеводородно-воздушных смесей ( $\alpha = 1$ ) плотность ионов и электронов  $n_i$  во фронте пламени может превышать  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ , а для обогащенных топливом смесей  $n_i \sim 10^9\text{-}10^{12} \text{ см}^{-3}$  [67]. В зависимости от  $\phi$  меняется и состав ионов в пламени. Вследствие поляризации частиц в поле иона или электрона частицы могут аккумулировать заряд на своей поверхности [23]. Коэффициент прилипания иона к частице зависит от радиуса частицы, ее заряда, массы иона и температуры газа. Установлено, что даже на небольших частицах с  $d = 2 \text{ нм}$  может накапливаться заряд  $q = 2e$  ( $e$  – элементарный заряд) [24].

Наличие в пламени положительных и отрицательных ионов, а также электронов, способствует более быстрому протеканию реакций коагуляции по сравнению с относительно более медленными радикальными процессами превращений полиацетиленов [28, 30, 46, 63, 68]. В связи с этим ионный механизм сажеобразования может иметь существенное значение, особенно на стадии коагуляции, что подтверждается наличием минимума в массовом распределении углеводородных ионов в области молекулярных масс  $2 \times 10^3$ , приведенном на рисунке 12 [69]. Эффект появления минимума можно объяснить коагуляцией  $\text{ПЦАУ}^+$  в этой области масс с близкими по массе нейтральными  $\text{ПЦАУ}$ , что затем дает первичные заряженные частицы сажи. С другой стороны, если коагуляция происходила бы только добавлением маленьких углеводородных молекул, можно было бы наблюдать гладкий рост пика  $\text{ЦЦАУ}^+$  [70].

Известно, что предшественниками сажевых частиц являются, как правило, положительные ионы  $\text{ПЦАУ}^+$  [71-73]. Положительные ионы возникают благодаря химической ионизации:  $\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{CHO}^+ + e$  с последующей перезарядкой  $\text{CHO}^+$  на молекулах воды:  $\text{CHO}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}$  [67]. Образование положительно заряженных ароматических ионов  $\text{ПЦАУ}^+$  происходит в результате перезарядки  $\text{H}_3\text{O}^+$  на соответствующих периконденсированных  $\text{ПЦАУ}$  молекулах. Отрицательно заряженные ионы генерируются в результате диссоциации или ассоциативного присоединения электронов [67]. Несмотря на то, что в углеводородных пламенах максимум концентрации отрицательных ионов за счет диффузионных эффектов сдвинут по отношению к максимуму положительных ионов в сторону горелки, считается, что концентрация отрицательных ионов (электронов) в каждый момент времени равна концентрации  $\text{H}_3\text{O}^+$ . В процессе формирования сажевых частиц заметную роль могут играть ионно-молекулярные реакции [67]. Заряженные компоненты образуются практически во всех углево-



дородных пламенах, причем мольная доля ароматических ионов обычно около  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$ , а мольная доля нейтральных копий составляет примерно  $10^{-3} \div 10^{-6}$ , что на  $10^4 \div 10^6$  выше концентрации ионов (рис. 13) [29]. Предположение о незначительной роли ионов высших ПАУ в химии пламени основывается на этом результате. И как показывают оценки, процессы формирования ионов в пламенах, образование первичных кластеров и частиц и их взаимодействие с ионами не оказывают заметного влияния на основные характеристики процесса горения углеводородов в воздухе: скорость распространения фронта пламени, изменение температуры во фронте и равновесные значения параметров продуктов сгорания [66].

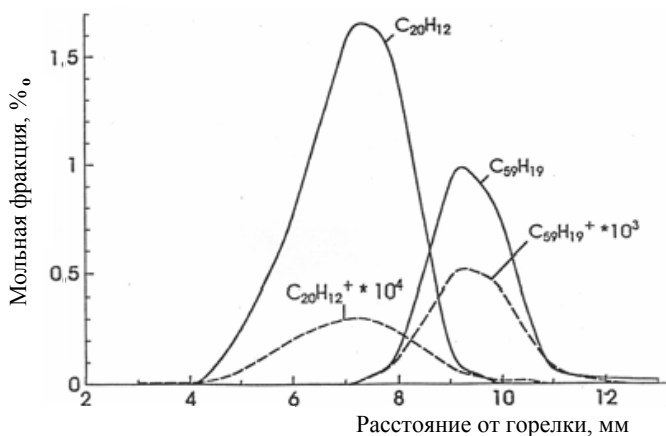


**Рис. 12.** Сжатый масс-спектр заряженных частиц в сажеобразующем пламени  $C_2H_2/O_2$  ( $C/O = 1, 0$ ,  $P = 2,7$  кПа) [69]

При росте числа атомов углерода в ПЦАУ их концентрационные профили сдвигаются на большее расстояние от горелки с увеличением степени ионизации примерно от  $0,2 \cdot 10^{-4}$  для  $C_{20}H_{12}$  до  $0,5 \cdot 10^{-3}$  для  $C_{59}H_{19}$ , что находится в качественном согласии с вероятным ростом потенциала ионизации (рис. 13) [29]. Фактически нет разницы в относительной форме и положении профилей ионизованных и нейтральных ПЦАУ, и ведут они себя подобно нейтральным копиям. Это указывает на то, что нет слишком быстрой скорости роста больших ионов по сравнению с нейтральными ПЦАУ [72]. Однако для



малых ионов углеводородных радикалов реакции ионно-молекулярного роста протекают намного быстрее, чем реакции роста соответствующих нейтральных молекул и для ионов требуется меньше реакционных стадий в механизме текущих реакций для такого же увеличения массы [28, 72]. Известно, что основным каналом роста структуры иона ПЦАУ<sup>+</sup> является реакция присоединения C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> к ароматическому радикалу с константой скорости, на два порядка превышающей соответствующую величину для присоединения C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> к ПЦАУ радикалу [30].



**Рис. 13.** Подобие профилей молярных концентраций нейтральных и положительно заряженных частиц ПЦАУ в бензол-кислородном пламени [29]

В работе [66] для описания процессов образования нейтральных и заряженных газообразных компонентов использовалась кинетическая модель [74], дополненная процессами образования ПЦАУ из [54]. На основе проведенного расчета были определены константы скорости коагуляции заряженных и нейтральных частиц с учетом потенциала сил, действующих между частицами [66]. При горении углеводородов при атмосферном давлении взаимодействие в широком диапазоне размеров частиц происходит в свободномолекулярном режиме, когда аэрозольное число Кнудсена ( $Kn_p$ ) во много раз больше единицы (в этом случае характерная длина свободного пробега частицы существенно больше ее радиуса). При этом учитывались не только ван-дер-ваальсовы силы (они действуют и между нейтральными частицами), но и электростатические силы, которые в общем случае включают кулоновскую и поляризационную силы (поляризационная



сила возникает вследствие появления заряда изображения на частице из-за ее поляризации в электрическом поле другой частицы). Показано, что действие ван-дер-ваальсовых сил и поляризационных сил значительно (до 10 раз) увеличивает скорость коагуляции нейтральной и заряженной частиц и для частиц существенно разного размера может даже подавлять кулоновское отталкивание одноименно заряженных частиц [66]. При взаимодействии противоположно заряженных частиц конкуренция между действием кулоновских и поляризационных сил приводит к тому, что максимальное увеличение константы скорости коагуляции из-за наличия взаимодействия между частицами достигается в диапазоне аэрозольного числа Кнудсена  $1 < Kn_p < 10$  [75].

Для частиц небольшого размера (1-5 нм) как нейтральных, так и заряженных, существенным фактором, увеличивающим скорость коагуляции, как правило, является действие ван-дер-ваальсовых сил [75]. Кулоновское взаимодействие между заряженными частицами приводит к значительному увеличению скорости коагуляции частиц с противоположными зарядами и, наоборот, уменьшает скорость коагуляции одноименно заряженных частиц.

В работах [66, 75] был проведен численный анализ динамики формирования распределения по заряду полидисперсного ансамбля сажевых частиц с диаметрами 5 и 25 нм в различные моменты времени с учетом термоэлектронной эмиссии и прилипания ионов и электронов к частицам (рис. 14).

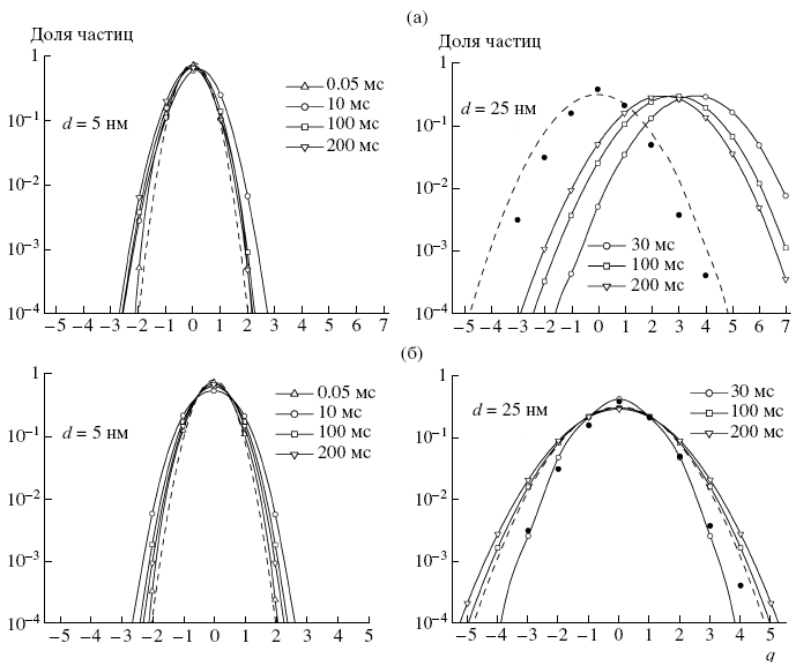
Результаты были сопоставлены с экспериментальными исследованиями работы [45] при отсутствии термоэлектронной эмиссии, в которой было измерено распределение частиц по заряду в этиленовоздушном ламинарном пламени с  $\phi = 2,06$  на различных расстояниях от фронта пламени для частиц с  $d \geq 13$  нм (при этом  $\tau = 0$  относится к фронту пламени,  $\tau = 100$  мс соответствует расстоянию 3,4 см от фронта). Показано, что расчетная модель с учетом термоэлектронной эмиссии (рис. 14, а) дает существенно несимметричное распределение частиц по заряду. Для частиц с  $d \geq 15$  нм положительно заряженных частиц значительно больше, чем отрицательно заряженных. В то же время экспериментальные данные дают симметричное распределение частиц по заряду с максимумом при  $q = 0$  практически для любого диаметра частиц. При этом на частицах с  $d = 25$  нм может накапливаться заряд  $q = \pm 4$ . В целом для крупных частиц распределение примерно соответствует больцмановскому [66].

Исключение из расчетной модели эффекта термоэлектронной эмиссии позволяет получить соответствие рассчитанного распределения сажевых частиц по заряду с экспериментально полученными данными (рис. 14, б) [66]. В этом случае модель, учитывающая зарядку частиц только прилипанием ионов и электронов и коагуляцию частиц,





практически полностью описывает все особенности измеренного в эксперименте распределения частиц по заряду. Установлено, что для частиц  $d < 20$  нм даже при большом времени фиксирования ( $\tau = 200$  мс) или, что однозначно, на большом расстоянии от фронта пламени распределение сажевых частиц по заряду не соответствует больцмановскому, хотя имеется симметрия относительно  $q = 0$ . Для частиц с  $d \geq 25$  нм и при  $\tau \geq 100$  мс полученное расчетное распределение по заряду близко к больцмановскому.



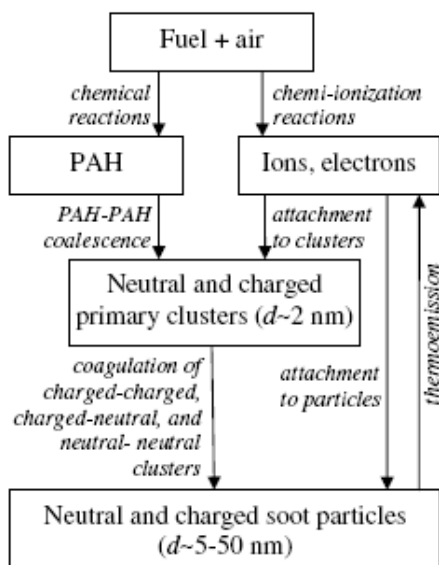
**Рис. 14.** Нормализованная функция распределения частиц с  $d = 5$  и 25 нм по заряду в различные моменты времени при учете термоэлектронной эмиссии (а) и при ее отсутствии (б) (сплошные линии) [66]. Штриховая линия – больцмановское распределение частиц по заряду при температуре за фронтом пламени  $T = 1850$  К. Черные точки – экспериментальные данные при  $t = 30$  мс [45]

На основе сравнительного анализа расчетных и экспериментальных данных было сделано заключение [66], что основными механизмами, ответственными за появление в сажеобразующих пламенах заряженных частиц различного размера ( $d = 2 \dots 50$  нм), являются осаждение ионов на



поверхности частиц и коагуляция как заряженных, так и нейтральных частиц. При этом весьма существенным механизмом ускорения коагуляции заряженных и нейтральных частиц является поляризация незаряженной частицы в электрическом поле, создаваемом заряженной частицей. Полученные данные подводят итог в определении преимущественных механизмов формирования заряженных частиц в углеводородных пламенах. Схема рассмотренной модели формирования заряженных частиц в углеводородном пламени приведена на рисунке 15 [76]. Ранее для объяснения этого явления привлекались различные гипотезы: формирование заряженных сажевых частиц происходит вследствие химической конденсации тяжелых положительных углеводородных ионов [18], за счет термоэлектронной эмиссии [27], вследствие взаимодействия первично нейтральных частиц с ионами и электронами, возникающими при хемоионизации [23].

Общим недостатком ионного и радикального механизма сажеобразования является то обстоятельство, что отношение C/N в молекулах-предшественниках сажевых зародышей уже с самого начала процесса неуклонно возрастает, в то время как до определенного момента времени это отношение в данных механизмах близко к единице [15, 77].



**Рис. 15.** Принципиальная схема процессов, приводящих к образованию нейтральных и заряженных частиц в рассмотренной модели [76]



## 2.4 Детальное моделирование образования ПЦАУ и сажи

Считается, что полициклические ароматические углеводороды являются ключевыми промежуточными соединениями в сажеобразовании. В настоящее время широко используется схема эволюции сажеобразования, состоящая из следующих параллельных процессов: *нуклеация частиц* – большие молекулы ПЦАУ формируются в основном путем последовательных химических реакций радикалов малых ПЦАУ с ацетиленом, ПЦАУ и радикалов ПЦАУ; *поверхностный рост* – реакции на поверхности растущих частиц, значительно способствующие аккумулярованию массы углерода, при этом относительный вклад ацетилена и ПЦАУ зависит от условий; *коагуляция частиц* – в дальнейшем размеры частиц увеличиваются посредством столкновения растущих частиц сажи с последующей агломерацией во фрактальные кластеры, т.е. цепочноподобные структуры [3, 8-11, 39, 78-81].

В работе [43] разработана детальная кинетическая модель, описывающая образование и расход ПЦАУ и сажи при горении богатых топливом смесей. Механизм реакций состоит из 1102 газозфазных реакций и 5502 реакций, описывающих рост частицы сажи с участием 295 частиц. С использованием секционного подхода большие ПЦАУ и углеродные частицы диаметром до 70 нм отнесены к классам BIN, покрывающим определенный диапазон массовых чисел. Количество атомов углерода и водорода, соответствующее их средним массам, отнесенным к каждому BIN, объясняется уменьшением соотношения Н/С с увеличением размера частиц. Модель успешно протестирована на богатом, предварительно перемешанном пламени смеси бензол–кислород–аргон ( $H/C = 2.4$ ,  $C_{Ar} = 10\%$ ,  $v = 25$  см/с,  $P = 5.33$  кПа). Предварительный расчет по модели сравнивали с опубликованными экспериментальными данными, включающими профили мольных долей индивидуальных ПЦАУ и профили концентраций сажи. Обнаружено, что реакции ПЦАУ-радикалов с ПЦАУ и между радикалами ПЦАУ были основным путем к зародышу сажи. Рост поверхности составляет  $\approx 75\%$  конечной массы частиц, и реакция ацетилена с частицами радикалов – основной путь развития реакции роста поверхности – приводит к уменьшению концентрации ПЦАУ в послепламенной зоне. Коагуляция частиц, включающая BIN и BIN-радикалы, способствует образованию частиц все большего размера, в то время как окисление радикалами ОН играет незначительную роль в их уменьшении.

Для получения более полного количественного представления детальные сети реакций, описывающие образование и уменьшение концентрации ПЦАУ [41, 54], расширены до образования частиц [3, 10]. Многие механизмы основаны на схеме, в которой допускается, что ПЦАУ определенных размеров будут ядром сажи. Вместе с тем была



предложена быстрая полимеризация ацетилена, которая рекомендована как путь, ведущий к росту размеров структуры углерода [70]. Применялись два главных принципа: метод моментов [3] и секционный подход [10, 21]. В дискретном секционном реакторе объединение частиц описывается введением классов BIN. Характерной особенностью секционного подхода является схожесть описания газофазных и коллоидно-химических систем, которые связаны непосредственно и описываются в общем виде как  $A + B = C + D$ .

Таблица 2

**Определение классов молекул (BIN), описывающее большие ПЦАУ и частицы сажи [83]**

BIN	Масса, а.е.м.	$C_xH_y$	$\sigma$ , нм	H/C
1	201–400	$C_{24}H_{12}$	0.85	0.500
2	401–800	$C_{48}H_{24}$	1.07	0.500
3	801–1 600	$C_{96}H_{48}$	1.34	0.500
4	1 601–3 200	$C_{193}H_{84}$	1.69	0.435
5	3 201–6 400	$C_{388}H_{144}$	2.13	0.371
6	6 401–12,800	$C_{778}H_{264}$	2.68	0.339
7	12,801–25,600	$C_{1560}H_{480}$	3.37	0.308
8	26,601–51,200	$C_{3124}H_{912}$	4.24	0.292
9	51,201–102,400	$C_{6256}H_{1728}$	5.35	0.276
10	102,401–204,800	$C_{12528}H_{3264}$	6.73	0.261
11	204,801–409,600	$C_{25088}H_{6144}$	8.48	0.245
12	409,601–819,200	$C_{50240}H_{11520}$	10.69	0.229
13	819,201–1,638,400	$C_{100608}H_{21504}$	13.46	0.214
14	1,638,401–3,276,800	$C_{201472}H_{39936}$	16.96	0.198
15	3,276,801–6,553,600	$C_{403456}H_{73728}$	21.36	0.183
16	6,553,601–13,107,200	$C_{807936}H_{135168}$	26.91	0.167
17	13,107,201–26,214,400	$C_{1617920}H_{245760}$	33.91	0.152
18	26,214,401–52,428,800	$C_{3239936}H_{442368}$	42.72	0.137
19	52,428,801–104,857,600	$C_{6483968}H_{835584}$	53.83	0.129
20	104,857,601–209,715,200	$C_{12972032}H_{1622016}$	67.82	0.125



Количество частиц одинаковой массы и количество структурных изомеров быстро возрастают с молекулярной массой. Поэтому были определены классы BIN очень больших ПЦАУ и частиц, охватывающие определенные диапазоны масс. Средняя молекулярная масса и количество атомов углерода и водорода соответствуют каждому BIN. Характеристики BIN приведены в таблицу 2 [83]. Диаметры частиц  $d$  были определены на основе допущения их сферической формы при плотности  $1,8 \text{ г/см}^3$  [84]. Переход от газовых частиц к твердым, как предполагалось, зависит от таких условий, как температура и давление. Основываясь на определении соединений, содержащих до 160 атомов углерода в экстракте конденсированного материала [85], BIN с номером 5 и выше можно рассматривать как «частицы», в то время как BIN от 1 до 4 концептуально известны как «большие ПЦАУ». Это описание согласуется с определением частиц с молекулярной массой  $\approx 2000$  а.е.м. и диаметром  $\approx 1,5$  нм как зарождающихся частиц сажи [79, 86] и с определением сажи как неэкстрагирующихся частиц в случае гравиметрического определения их концентраций [87]. Было найдено, что уменьшение отношений Н/С и результирующее увеличение кривизны вызвано наличием (присутствием) пятичленных кольцевых структурных единиц и коррелирует во многих случаях с образованием фуллереновых структур [88, 89].

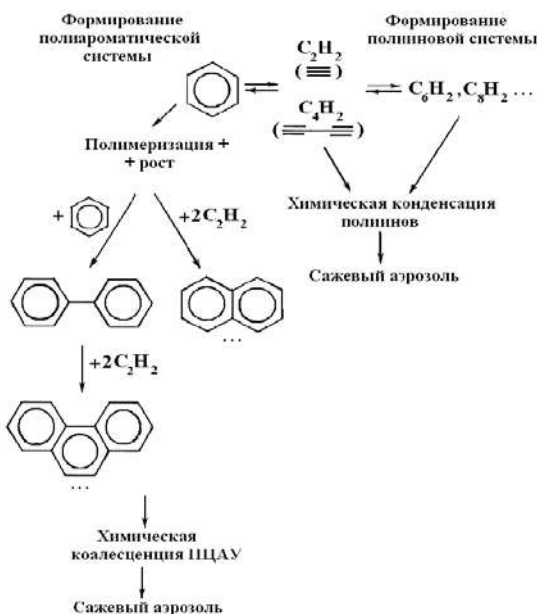
В работе [43] максимальный диаметр частиц, измеренный в экспериментах с одномерной гомогенной смесью низкого давления в пламени ацетилена [31, 90], был соотнесен со значением Н/С, определенным в сходных условиях [37].

## 2.5 Некоторые наблюдения начала образования сажи

Надо отметить, что при сопоставлении результатов исследования образования сажи в продуктах горения богатых предварительно смешанных пламен при низком давлении (горение смеси ацетилен-кислород при 20 Торр) и при атмосферном давлении (горение смеси метан-кислород при 760 Торр) было выявлено различие в процессе сажеобразования [15]. Несмотря на различие вида топлива, состав продуктов горения после кислородной зоны отличается незначительно: основным углеводородным компонентом является ацетилен. Установлено, что при низком давлении возникновению сажевых частиц предшествует образование тяжелых углеводородов. При атмосферном давлении предпочтение отдается процессу образования сажи из ацетилена, так как более тяжелые ацетиленовые углеводороды и ПЦАУ появляются позднее основной массы сажевых частиц [15]. Основная масса сажевых частиц образуется до высоты 5 мм, тогда как максимальная концентрация углеводородов  $\text{C}_4\text{-C}_6$  достигается при высоте примерно 8 мм, а для полициклической ароматики – примерно 10 мм.



Наблюдаемое различие процессов при атмосферном давлении и вакууме показывает два возможных пути процесса возникновения зародышей: прямо из молекул ацетилена или через стадию образования больших молекул. Однако и в том и в другом случае отмечается резкое ускорение – наблюдается разветвленный цепной процесс [15]. Это вносит понимание в различные механизмы при разном парциальном давлении ацетилена: при низком давлении ацетилена, несмотря даже на более высокую температуру, не достигается пороговая концентрация и не может осуществиться цепной процесс образования зародышей из молекул ацетилена. Зародыши возникают только из более тяжелых углеводородных молекул, которые получаются из ацетилена в результате полимеризации или, вернее, дегидрогенизации. Таким образом, два пути образования зародышей характеризуются исходным углеводородным топливом (парафиновый или ароматический углеводород), температурой и парциальным давлением углеводорода. Образование зародышей возможно прямо из ароматических и полиацетиленовых молекул, но основным промежуточным соединением, приводящим как к возникновению зародышей, так и к росту частиц, является ацетилен (рис. 16) [15, 33].

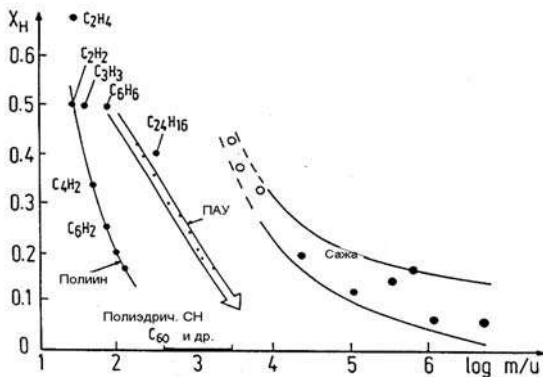


**Рис. 16.** Ацетиленовая и ароматическая гипотезы образования сажевого аэрозоля [33]



При этом зародышами являются обогащенные углеродом радикалы или ионы, причем возникновение их имеет характер разветвленного процесса. Разветвление, приводящее к ускорению образования частиц, идет на уровне радикалов или ионов даже при механизме, требующем полимеризации, так как довольно трудно представить цепное разветвление на уровне стабильных молекул.

Наглядная информация о процессах, которые ведут к образованию сажи, представлена на рисунке 17 [1].



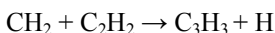
**Рис. 17.** Мольная доля водорода  $X_H$  (как мера соотношения Н/С) в различных соединениях углеводородов и сажи в зависимости от массы [1]

«Мольная доля»  $X_H$  водорода (как мера соотношения Н/С) изображена как функция массы (в атомных единицах массы) молекул или частиц, участвующих в сажеобразовании. Первая кривая на левой стороне показывает ацетилены,  $C_2H_2$ ,  $C_4H_2$ ,  $C_{2n}H_2$ , следующая – полициклические ароматические соединения: бензол, нафталин, антрацен, (ПЦАУ) и т.д., и нижняя черта – полиэдральные структуры, фуллерены, такие, как  $C_{60}$  и т.д. Образование частиц сажи представлено на правой стороне, где первые зарегистрированные частицы находятся в пределах нескольких тысяч единиц массы, соответствуя от нескольких сотен до тысячи атомов углерода или около 2 нм по формальному диаметру. Размеры конечных сажевых частиц могут варьироваться в пределах от 5 до 50 нм в диаметре, или даже более.

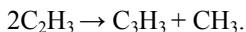
Эксперименты ясно демонстрируют, что образование сажи не происходит вдоль первой или второй линии или через фуллерены. Самым большим ионом ПЦАУ с определенной молекулярной формулой был  $C_{120}H_{30}^+$ , соответствующий мольной фракции Н ~ 0,20. Но существуют еще большие ПЦАУ, содержание Н в которых еще

точно не установлено [1]. С другой стороны, есть измерения элементного состава очень молодых частиц сажи, указывающие на более высокое содержание Н, в сравнении с этим. Однако можно исключить допущение, что некоторые ПЦАУ среднего размера, такие, как  $C_{24}$  или другие, объединяются, образуя первые сажевые частицы.

Рассмотрим следующие результаты. Молекулы топлива разрушаются, и образуются  $C_2H_2$  и полиацетилены. Здесь более интересным представляется образование ароматических соединений, которые могут появиться в начале процесса. Для раскрытия наиболее важного пути реакции было проведено много тщательных экспериментов [4, 17, 86]. Для условий пламени реакция  $2C_3H_3 \rightarrow n-C_6H_6 \rightarrow$  бензол [71, 37] кажется основным маршрутом. Радикал  $C_3H_3$  может быть образован вначале в пламени в тесной связи с образованием  $C_2H_2$ , из которого он может быть получен по реакции



или до низкого содержания



Аналогично, этинил бензол образуется рекомбинацией двух  $C_4H_3$  радикалов [1]. Следующие шаги, а именно образование высших полиароматических соединений, были исследованы группой MIT [4, 86]. Позднее Френклах и др. [17, 54, 91] дали количественное описание роста высших ПЦАУ с участием  $C_2H_2$  как основных строительных блоков. Это более сильное взаимодействие, чем между  $C_{2n}H_2$  и ПЦАУ. Во время этих реакций образуются полициклические ароматические соединения с и без боковых цепочек и высокими массами и, конечно, соединения с 7- или 5-членными кольцами, которые более не являются плоскими и могут быстро изомеризоваться [1, 3, 71, 92]. При этом процесс сажеобразования сопровождается окислением и разложением ПЦАУ, которое особенно характерно для частиц с молекулярной массой до 350 а.е.м. Однако параллельно присутствуют большие молекулы ПЦАУ, которые менее чувствительны к окислению и термическому разложению и в основном образуют более крупные виды, являющиеся прекурсорами сажевых частиц [71].

## 2.6 Кинетика сажеобразования

Сажеобразование и горение сажевых частиц в основном определяются локальными С/О отношениями, локальными концентрациями углеводородов, температурой и временем пребывания сажевых частиц как в области сажеобразования, так и в области выгорания. Для изучения кинетики «гомогенного» сажеобразования





имеются две сравнительно простые системы: предварительно перемешанные плоские пламена и пиролиз в ударной трубе, которые будут рассмотрены ниже.

Вагнер (Wagner H.) [93] предлагает для простоты рассматривать процесс со стороны «выгорания газов», где присутствуют сажевые частицы и термодинамически относительно стабильные углеводороды и где сажевые частицы достигают своих «конечных размеров» (за время порядка миллисекунд).

Еще в ранних исследованиях ацетиленовых пламен при низких давлениях [94] было замечено, что значительная доля наблюдаемого роста элементарных сажевых частиц обусловлена коагуляцией, когда частицы сближаются и соединяются, что приводит к уменьшению их общей численной концентрации и увеличению среднего размера. Наиболее характерен процесс коагуляции для относительно мелких частиц, обладающих высокой скоростью роста (в предварительно перемешанной смеси низкого давления вплоть до диаметра  $\sim 10$  нм) [37]. Коагуляция частиц происходит в результате столкновения двух частиц с последующим образованием общей внешней оболочки в результате реакций, аналогичных реакциям поверхностного роста [6].

Когда частицы коагулируют, встречаются и присоединяются, то скорость коагуляции, записанная как скорость уменьшения концентрации частиц, выражается уравнением Смолуховского [6]:

$$\frac{d[n]}{dt} = -k_{\text{теор}}(d)[n]^2,$$

где константа скорости  $k_{\text{теор}}$  зависит от диаметра частицы или среднего объема частицы  $\bar{V}$ . Для малых частиц, сравнимых с  $l$ , величиной свободного пробега,  $k_{\text{теор}}$  может быть записана на основе теории свободных молекул: если  $d > l$ , используется приближение непрерывности  $d \leq 60$  нм. Существенные для коагуляции величины  $k_{\text{теор}}$  могут быть вычислены. Для условий, которые рассматриваются здесь ( $d < l$ ), можно записать:

$$\frac{d[n]}{dt} = -\frac{6}{5} k_{\text{теор}} f_V^{1/6} [n]^{11/6},$$

где

$$k_{\text{теор}} = \frac{5}{12} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left( \frac{6kT}{\rho} \right)^{1/2} G \cdot \alpha,$$

$f_V$  – объемная доля сажи;  $\rho$  – плотность частиц сажи;  $k_B$  – константа Больцмана;  $G$  – фактор, учитывающий увеличение сечения столкно-



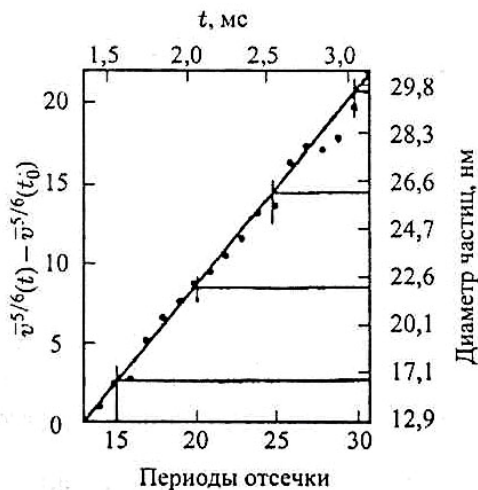
вения по сравнению с сечением столкновений твёрдых фаз за счет электрических и дисперсионных сил;  $\alpha$ -множитель, учитывающий полидисперсный характер рассматриваемой системы [94]. Было показано, что для сферических частиц  $G \sim 2$ , а для автомодельного распределения частиц по размерам  $\alpha = 6,55$ .

Для постоянной величины объемной доли сажи  $f_v$  (когда только коагуляция обеспечивает рост частиц) средний объем частицы  $\bar{V} = f_v / [n]$  определяется соотношением:

$$\frac{d\bar{V}}{dt} = \frac{6}{5} k_{\text{теор.}} f_v \cdot \bar{V}^{1/6}$$

$$\text{или } \bar{V}^{-5/6} - \bar{V}_0^{-5/6} = k_{\text{теор.}} f_v \cdot t$$

На рисунке 18 представлены результаты экспериментальной проверки полученного соотношения, подтверждающие хорошее согласие при описании процесса коагуляции [95]. Результаты исследования представлены прямой линией в форме зависимости  $\bar{V}^{-5/6}$  (здесь в произвольных единицах) от  $t$  для исследований пиролиза ароматических углеводородов в ударной трубе (рис. 18) [95].



**Рис. 18.** Изменение со временем среднего объема частиц сажи, образующихся при пиролизе смеси этилбензола в аргоне в ударных волнах при температуре 1750 К [95]

Для продолжительных реакций количество частиц становится независимым от начального количества  $[n]_0$  и понижается в соответствии с выражением [95]:

$$[n] \cong (k_{\text{теор}} f_V^{1/6})^{-6/5}.$$

Было установлено, что процесс коагуляции является свойством частиц сажи и не зависит от природы ее происхождения и способа генерирования [95].



## Литература

1. *Homann K.H., Wagner H.G.* Some aspects of soot formation//Dynamics of Exothermicity/Ed. J. Ray Bawen (Combust. Sc. Technol. Book Series, Vol. 2). Carbon and Breach Publishers. – 1996. – Pp. 151–184.
2. *Власов П.А., Варнатц Ю.* Кинетическое моделирование сажеобразования при пиролизе различных алифатических и ароматических углеводородов в ударных волнах // Химическая физика. – 2004. – Т. 23. № 10. – С. 39-46.
3. *Howard J.B.* Carbon addition and oxidation reactions in heterogeneous combustion and soot formation // 23rd Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1991. – P. 1107-1127.
4. *Richter H., Howard J.B.* Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways // Prog. Energy Combust. Sci. – 2000. – Vol. 26. – P. 565-608.
5. Soot Formation in Combustion: Round Table Discussion / Ed. *H. Bockhorn*. Heidelberg Springer Verlag, 1994.
6. *Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. – М.: Физматлит, 2003.
7. *Мансуров З.А.* Сажеобразование в процессах горения (обзор) // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 137-156.
8. *Harris S.J., Weiner A.M., Ashcraft C.C.* Soot particle inception kinetics in a premixed ethylene flame // Comb. Flame. – 1986. – Vol. 64. – P. 65-75.
9. *Benish T.G., Lafleur A.L., Taghizadeh K., Howard J.B.* C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and PAH as soot growth reactants in premixed C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – air flames // Proc. Combust. Inst. – 1996. – Vol. 26. – P. 2119-2326.
10. *Kazakov A., Frenklach M.* On the relative contribution of acetylene and aromatics to soot particle surface growth // Combust. Flame. – 1998. – Vol. 112. – P. 270-274.
11. *Ciajolo A., Barbella R., Tregrossi A., Bonfanti L.* Spectroscopic and compositional signatures of PAH-loaded mixtures in the soot inception region of a premixed ethylene flame // Proc. Combust. Inst. – 1998. – Vol. 27. – P. 1481-1487.
12. *Grieco W.J., Howard J.B., Rainey L.C., Vander Sande J.B.* Fullerene carbon in combustion-generated soot // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 597-614.
13. *Blevins L.G., Fletcher R.A., Benner B.A., et al.* The existence of young soot in the exhaust of inverse diffusion flames // Proc. Combust. Inst. – 2002. – Vol. 29. – P. 2325-2333.
14. *Mitchell P., Frenklach M.* Monte Carlo simulation of soot aggregation with simultaneous surface growth-why primary particles appear spherical // 27th Symp. (Intern) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1998. – P. 1507-1514.
15. *Теснер П. А.* Образование сажи при горении // Физика горения и взрыва. 1979. – Т. 15. – № 2. – С. 3–14.



16. Kristensson A., Gayet J.-F., Strom J., Auriol F. In situ observations of a reduction in effective crystal diameter in cirrus clouds near flight corridors // *Geophys. Res. Lett.* – 2000. – V. 27. – № 5. – P. 681–689.

17. Frenklach M., Wang H. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth // *Proceedings Combust. Institute.* – 1991. – V. 23. – P. 1559–1566.

18. Calcote H.F., Keil O.G. The role of ions in soot formation // *Pure & Appl. Chem.* – 1990. – V. 62. – № 5. – P. 812–824.

19. Vlasov P.A., Warnatz J. Detailed kinetic modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis behind shock waves // *Proceedings Combust. Institute.* – 2002. – V. 29. – P. 2335–2341.

20. Naydenova I., Nullmeier M., Vlasov P.A., Warnatz J. Detailed kinetic modeling of soot formation during shock tube pyrolysis and oxidation of fuel-rich hydrocarbon-air mixtures. *Combustion and Pollution: Environmental Impact* / Eds. G. Roy, S. Frolov, A. Starik. – Moscow: Torus Press, 2005. – P. 161–178.

21. Barone A.C., d'Alessio A., D'Anna Q. Morphological characterization of the early process of soot formation by atomic force spectroscopy // *Combust. Flame.* – 2003. – V. 132. – № 2. – P. 181–187.

22. Onischuk A.A., di Stasio S., Karasev V.V. et al. Formation of charged soot aggregates by combustion and pyrolysis: supra equilibrium charge distribution and photophoretic motion // *J. Aerosol. Sci.* – 2003. – V. 34. – № 4. – P. 383–403.

23. Савельев А.М., Тумова Н.С., Фаворский О.Н. О механизме зарядки сажевых частиц при горении углеводородных топлив // *ДАН.* 2004. – Т. 397. – № 4. – С. 467–473.

24. Савельев А.М., Старик А.М. Особенности взаимодействия ионов и электронов с наночастицами в плазме, образующейся при горении углеводородного топлива // *Журнал технической физики.* – 2006. – Т. 76. – Вып. 4. – С. 53–60.

25. Onischuk A.A., Di Stasio S., Karasev V.V., et al. Evolution of structure and charge of soot aggregates during and after formation in a propane / air diffusion flame // *J. Aerosol. Sci.* – 2003. – Vol. 34, № 4. – P. 383–403.

26. Calcote H. F. The role of ions in soot formation // *Proc. III Intern. Seminar on Flame Structure.* – Alma-Ata, 1989.

27. Calcote H.F. Mechanisms of soot nucleation in flames – A critical review // *Combust. And Flame.* – 1981. – V. 42. № 2. – P. 215–242.

28. Olson D.B., Calcote H.F. Ions in Fuel-Rich and Sooting Acetylene and Benzene Flames // *18th Symp. (Intern.) on Combustion.* – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1981. – P. 453–464.

29. Weilmunster P., Keller A., Homann K.H. Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Pt. I. Positive ions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in low-pressure premixed flames of acetylene and oxygen // *Combust. Flame.* – 1999. – Vol. 116, № 1–2. – P. 62–83.

30. Calcote H.F., Gill R.J. Comparison of the ionic mechanism of soot formation with a free radical mechanism // *Soot Formation in Combustion. Mechanism and Models* / Ed. H. Bockhorn. Springer Series in Chemical Physics. – Berlin: Springer, 1994. – Vol. 59. – P. 471–484.



31. *Bonne U., Homann K.H., Wagner H.G.* Carbon formation in pre-mixed flames // 10th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1965. – P. 503.
32. *Bittner J.D., Howard J.B.* Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame // 18th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1981. – P. 1105-1116.
33. *Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.Б. и др.* К вопросу о механизме образования сажевых частиц // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 102-111.
34. *Krestinin A.* Polyne model of soot formation process // Proc. Combust. Inst. – 1998. – Vol. 27. – P. 1557-1563.
35. *Теснер П.А.* Зародыши сажевых частиц – радикалы // Физика горения и взрыва. – 1972. – № 3. – С. 48-49.
36. *Krestinin A.V.* Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis // Combust. Flame. – 2000. – Vol. 121. – PP. 513-524.
37. *Homann K.H., Wagner H.G.* Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames // 11 th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1967. – P. 371-379.
38. *Власов П.А., Варнатц Ю., Найденова И.* Моделирование кинетики сажеобразования при окислении богатых смесей н-гептана, метана и пропана в ударных волнах // Химическая физика. – 2004. – Т. 23. – № 11. – С. 33-40.
39. *Frenklach M.* Reaction mechanism of soot formation in flames // J. Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 4. – P. 2027-2037.
40. *Apel J., Bockhorn H., Frenklach M.* Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C2 hydrocarbons // Combust. Flame. – 2000. – V.121. – No.1/2. – Pp.122-136.
41. *Skjoth-Rasmussen M.S., Clarborg P., Ostberg M., et al.* Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor // Combust. Flame. 2004. V.136. No.1. Pp.91-128.
42. *Stein S.E., Fank A.* High temperature stabilities of hydrocarbons // J. Phys. Chem., 1985. – V.89. – P. 3714-3725.
43. *Richter H., Granata S., Green W.H., Howard J.B.* Detailed modeling of PAH and soot formation in laminar preliminary mixture benzene/oxygen/argon at low pressure flame // Proc. Combust. Inst. – 2004. – Vol. 30. – P. 1397-1405.
44. *Pope C.J., Howard J.B.* Simultaneous particle and molecule modeling (SPAMM): An approach for combining sectional aerosol equations and elementary gas-phase reactions // Aerosol Sci. Technol. – 1997. – Vol. 27. – P. 73-94.
45. *Maricq M.M.* The dynamics of electrically charged soot particles in a premixed ethylene flame // Combust. Flame. – 2005. – Vol. 141. – P. 406-416.
46. *Gerhardt P., Löffler S., and Homann K.H.* The formation of polyhedral carbon ions in fuel-rich acetylene and benzene flames // 22nd Int. Symp. Combust. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. Pp. 395-401.
47. *Munoz R.H., Charalampopoulos T.T.* Evolution of compositional and structural properties of soot in premixed alkane flames // 27th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1988. – P. 1471-1479.



48. *Jander H., Wagner H.G.* (Eds.) Soot Formation in Combustion. An International Round Table Discussion, Nachrichten d. Akad. Der Wissenschaften in Göttingen, 1986. – Nr. 3

49. *Richter H., Howard J.B.* Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4, № 11. – P. 2038-2055.

50. *McEnally C. S., Pfefferle L. D., Atakan B., and Kohse-Höinghaus K.* Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: progress towards closing the fuel gap // *Prog. Energy and Combust. Sci.*, 2006. – Vol. 32. – Pp. 247–294.

51. *Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. – М.: Физматлит, 2003.

52. *Fernandes R.X., Hippler H., Olzmann M.* Determination of the rate coefficient for the  $C_3H_3 + C_3H_3$  reaction at high temperatures by shock-tube investigations // *Proc. Combust. Inst.* – 2005. – Vol. 30. – No. 1. – Pp. 1033-1038.

53. *Slavinskaya N. A. and Frank P.* A modelling study of aromatic soot precursor formation in laminar methane and ethane flames // *J. Combust. – Flame.* 2009. – Vol. 156. – Pp. 1705–1722.

54. *Wang H., Frenklach M.* A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // *Combust. Flame.* – 1997. – Vol. 110, № 1-2. – P. 173-221.

55. *Wang H.* Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames // *Proc. Combust. Inst.* 2011. – Vol. 33. – Pp. 41–67.

56. *Fahr A., Stein S.E.* // *Proc. Combust. Inst.* – 1988. – Vol. 22. – Pp. 1023–1029.

57. *Miller J.A. and Melius C.E.* Kinetics and thermodynamic issues of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels // *Combust. Flame.* 1992. – Vol. 91. – Pp. 21–39.

58. *Miller J.A., Klippenstein S.J.* // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – Vol. 105. – Pp. 7254–7266.

59. *Miller, J.A., Klippenstein S.J.* // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. Vol. 107. Pp. 7783–7799.

60. *Georgievskii Y., Miller J.A., Klippenstein S.J.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. – Vol. 9. – Pp. 4259–4268.

61. *Marinov N. M., Pitz W. J., and Westbrook C. K.* The formation of aromatics and PAH's in laminar flames // *Joint meeting of the British, German and French sections.* 1999. – P. 7.

62. *Keil D. G., Gill R. J., Olson D. B. and Calcote H. F.* Ionization and soot formation in premixed flames // *20th Symp. (Intern) on Combustion.* – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1984. – P. 1129 – 1137.

63. *Calcote H. F., Keil D. G.* The role of ions in soot formation // *Pure & Appl. Chem.* 1990. V. 62. No. 5 – Pp. 812-824.

64. *Fialkov A.B., Homann K.H.* Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Pt. VI. Positive ions of aliphatic and aromatic hydrocarbons in low-pressure premixed flames of n-butane/acetylene and oxygen // *Combust. Flame.* – 2001. – Vol. 127, № 3. – P. 2076-2090.



65. *Fialkov A.B., Dennebaum J., Homann K.H.* Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Pt. V. Positive ions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in low-pressure premixed flames of benzene and oxygen // *Combust. Flame.* – 2001. – Vol. 125, № 1-2. – P. 763-777.
66. *Савельев А.М., Старик А.М., Титова Н.С., Фаворский О.Н.* Особенности формирования заряженных и нейтральных наночастиц в углеводородно-воздушных пламенах // *ДАН.* – 2008. – Т. 420. – № 6. – С. 752-757.
67. – *Fialkov A.B.* Investigation on ions in flames // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 1997. – Vol. 23, № 5-6. – P. 399-528.
68. *Фялков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
69. *Loeffler S., Loeffler Ph., Weilmuenster P., Homann K.H.* Growth of large ionic polycyclic aromatic hydrocarbons in sooting flames // *Soot Formation in Combustion* / H. Bockhorn (Ed.). Springer Verlag, 1992. – P. 66-82.
70. *Яндер Х., Вагнер Г.Д.* Образование ионов, кластеров, нанотрубок и частиц сажи в углеводородном пламени // *Физика горения и взрыва.* – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 82-88.
71. *Homann K.H.* Fullerenes and soot Formation – New Pathways to Large Particles in Flames // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1998. – Vol. 37. – P. 2434-2451.
72. *Bachmann M., Wiese W., Homann K.H.* PAH and aromers: precursors of fullerenes and soot // *Proc. Combust. Inst.* – 1996. – Vol. 26. – P. 2259-2267.
73. *Baum T., Löffler S., Löffler P., et. al.* Fullerene ions and their relation to PAH and soot in low-pressure hydrocarbon flames // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – P. 841-857.
74. *Rodrigues J.M., Agneray A., Jaffrezic X. et al.* // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2007. – V. 16. – № 1. – P. 161-172.
75. *Савельев А.М., Старик А.М.* О механизмах коагуляции заряженных наночастиц, образующихся при горении углеводородных и металлизированных топлив // *Журн. электротех. физики.* – 2009. – Т. 135. – Вып. 2. – С. 369-384.
76. *Starik A.M., Savel'ev A.M. and Titova N.S.* Formation of charged nanoparticles in hydrocarbon flames: principal mechanisms // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 17. – P. 1-8.
77. *Mansurov Z.A.* Cool sooting flames of hydrocarbons // *J. of Thermal Science*, 2001. – Vol. 10, № 3. – P. 269-280.
78. *Henein N. A.* Analysis of pollutant formation and control and fuel economy in diesel engines // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 1976. – Vol. 1. – P. 165-207.
79. *Harris S.J., Weiner A.M.* A picture of soot particle inception // *Proc. Combust. Inst.* 1988. – V. 22. – P. 333-342.
80. *Macadam S., Beer J.M., Hoffmann A.B.* Soot surface growth by polycyclic aromatic hydrocarbon and acetylene addition // *Ibid.* – P. 2295-2302.
81. *Irle S., Zheng G., Wang Z., and Morokuma K.* The C60 formation puzzle «solved»: QM/MD simulations reveal the shrinking hot giant road of the dynamic





fullerene self-assembly mechanism // J. Phys. Chem. – 2006. – Vol. B110. – No. – 30. – Pp. 14531-14545.

82. *Richter H., Grieco W.J., Howard J.B.* Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes in premixed benzene flames // Combust. Flame. 1999. – V. 119. – P. 1-22.

83. *Hall R.J., Smooke M.D., Colket M.B.* Physical and Chemical Aspects of Combustion. A Tribute to Irvin Glassman / F.L. Dryer, R.F. Sawyer (Eds). (Combustion Science and Technology Book Series; V. 4). Amsterdam: Gordon and Breach Sci. Publ., 1997. – P.189.

84. *Donnet J.-B., Bansal R.C., Wang M.-J.* Carbon Black: Science and Technology. Second ed. – New York: Dekker, 1993.

85. *Lafleur A.L., Taghizadeh K., Howard J.B. et al.* Characterization of flame-generated C10 to C160 polycyclic aromatic hydrocarbons by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry with liquid introduction via heated nebulizer interface // J. Amer. Soc. Mass Spectrom. – 1996. – V. 7. – P. 276-286.

86. *McKinnon J.T., Howard J.B.* The roles of PAH and acetylene in soot nucleation and growth // Proc. Combust. Inst. 1992. – V. 24. – P. 965-971.

87. *Grieco W.J., Lafleur A.L., Swallow K.C., et al.* Fullerenes and PAH in low-pressure premixed benzene/oxygen flames // 27th Symp. (Intern.) on Combustion Inst. – 1998. – P. 1669-1675.

88. *Lafleur A.L., Howard J.B., Taghizadeh K., et al.* Identification of C30H10 dicy-dopentapyrenes in flames: correlation with corannulene and fullerene formation // J. Phys. Chem. – 1996. – V.100. – P.17421-17428.

89. *Goel A., Hebgen P., Vander Sande J.B., Howard J.B.* Combustion synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 177-182.

90. *Wersborg B.L., Howard J.B., Williams G.C.* Physical mechanisms in carbon formation in flames // 14th Symp. (Intern.) Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1973. – P. 929.

91. *Frenklach M., Clary D. W., Gardiner W. C., and Stein S. E.* Effect of fuel structure on pathways to soot//21st Int. Symp. Combust. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1986. – P. 67.

92. *Crittenden B.D., Long R.* Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rich Pre-Mixed Acetylene and Ethylene Flames // Comb. and Flame. 1973. V.7. P. 359-368.

93. *Wagner H. Gg.* Soot formation in combustion // 17th Int. Symp. Combust. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1979. Pp. 3–19.

94. *Haynes B. S. and Wagner H. Gg.* Soot formation//Progr. Energy Comb. Sci. 1981. – Vol. 7. – Pp. 229–273.

95. *Graham S.C.* The collisional growth of soot particles at high temperatures//16<sup>th</sup> Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1977. – P. 663-669.



## Глава 3

### ХОЛОДНОПЛАМЕННОЕ САЖЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И СТРУКТУРА ФРОНТА ПЛАМЕНИ

Необходимо отметить, что процесс низкотемпературного сажеобразования при холоднопламенном окислении углеводородного топлива, механизм которого требует детального изучения [1]. Термин «холодные сажистые пламена» был введен Вагнером (Wagner H.) в работе [2] при изучении влияния давления и температуры на сажеобразование в пламенах гомогенных смесей этилена и бензола с воздухом. Область холодных пламен охватывает диапазон температур от  $500 \div 800$  К для длинноцепочных углеводородов и до  $800 \div 1200$  К для метана [3]. На верхней температурной границе холодных пламен часто наблюдается сажеобразование. Вместе с тем сажеобразование никогда не рассматривалось как переходное явление между холодным и горячим пламенами, а само низкотемпературное сажеобразование детально не исследовалось из-за сложности поддержания режима сажеобразования в таких пламенах. Тем не менее было установлено, что наряду с высокотемпературным существует низкотемпературный порог сажеобразования, а свойства «холодных сажистых пламен» отличаются от свойств горячих пламен и имеют общие черты с пиролизом ароматических соединений.

В частности, при изучении холоднопламенного окисления пропан-кислородной смеси в соотношении 1:1 в диапазоне  $T = 720 \div 800$  К наблюдался осцилляционный режим окисления, сопровождавшийся сажевыделением [4]. Из анализа состава продуктов окисления, приведенных в таблице 1, сделано предположение о связи сажевыделения с повышением концентрации этилена и оксида углерода, а также о возможном изменении механизма превращения при незначительном повышении температуры реактора.

Таблица 1

**Зависимость концентрации продуктов окисления пропана  
C от температуры второй секции реактора  $T_2$   
( $P = 40$  кПа,  $T_1 = 300$  К,  $t = 10$  с)**

T, К	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> CHO	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	Сажа
663	1,02	0,08	0,1	-	0,05	0,04	0,2	-	0,04	-
684	0,97	0,05	0,08	-	-	-	0,16	-	-	-

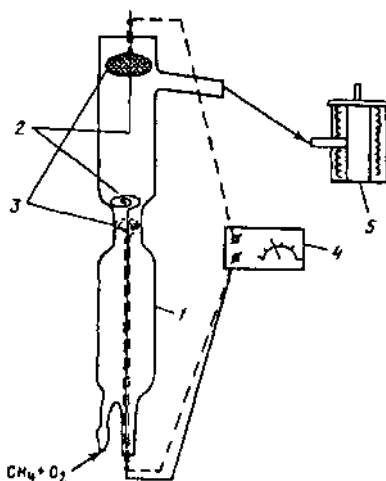


Продолжение таблицы 1

696	1,28	0,11	0,16	-	-	-	0,38	-	-	-
723	2,25	0,36	0,61	0,05	0,1	0,06	1,22	0,05	0,09	+
740	2,97	0,57	1,22	0,11	0,19	0,09	2,03	0,08	0,16	+
768	2,61	0,4	2,6	0,2	0,3	0,2	2,93	0,15	0,25	+

### 3.1 Методика эксперимента и методы анализа

Исследования процесса низкотемпературного сажеобразования проводились в богатых пламенах метан- и пропан-кислородных смесях при атмосферном давлении с применением методики стабилизации пламени в двухсекционном отдельно обогреваемом реакторе, (рис. 1) [1, 5, 6].



**Рис. 1.** Схема кварцевого реактора для исследования сгорания метана в электрическом поле с различным расположением электродов:

1 – двухсекционный реактор; 2, 3 электроды первой и второй серии экспериментов; 4 – блок питания; 5 – сажеосборник [6]

Эксперименты проводились при температурах, соответствующих верхней температурной границе холодных пламен (в первой секции – от 723 до 873 К, во второй секции – от 973 до 1023 К, время контакта  $\tau=2,5\div 10,2$  с, соотношение компонентов  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  изменялось от 1,5:1 до 2:1). Установлено, что в ходе низкотемпературного сажеобразования при горении пропан-кислородной смеси наблюдается пороговая максимальная температура пламени, не зависящая от температуры



второй секции реактора, что, возможно, свидетельствует о существовании лимитирующей стадии в режиме горения при образовании сажи. В продуктах горения были идентифицированы ПЦАУ (антрацен, антантрен, 1-12-бензперилен, пирен, коронен, флуорантен) [7] и сделано предположение, что в режиме низкотемпературного горения метана и пропана предшественниками сажи являются ПЦАУ.

### 3.2 Рентгенография частиц сажи

Анализ дифракционных спектров (ДРОН-1,5 с модифицированной коллимацией,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) всех изученных саж [8] представляет суперпозицию трех рентгеноаморфных фаз: кислородсодержащая О-фаза, характеризующаяся положением пиков (002) при  $\Theta_1=3,7^\circ$ , богхедова или углеводородная Б-фаза с  $\Theta_2=9,4\div10,0^\circ$  и прографитовая кристаллическая Г-фаза с  $\Theta_3=12,0^\circ$ . Сравнительный анализ показал, что дифракционные спектры изученных саж значительно отличаются от промышленных образцов технического углерода, и прежде всего, присутствием в них фаз О и Б. С другой стороны, состав и количественное соотношение рентгеновских фаз оказываются близкими природным угольным образованиям – антрацитам. Проведенный количественный анализ констатирует близкий состав всех изученных саж, при этом содержание О-фазы колеблется от 12 до 14%, Б-фазы от 27 до 31% и Г-фазы – от 57 до 60%. Коэффициент дифракции, характеризующий фазы,  $M=63\div75\%$ . Результаты рентгенографического анализа проб сажи приведены в таблице 2 [8]. Значения параметров области когерентного рассеяния  $L_a$ ,  $L_c$  и  $d_{002}$ , характеризующих структуру сажевого пакета образца, рассчитывались на основе данных рентгенограмм.

Таблица 2

#### Результаты рентгенографического анализа проб сажи

Вид образца	Кол-во плоских решеток	$T_2, \text{K}$	$t, \text{с}$	$L_a, \text{\AA}$	$L_c, \text{\AA}$	$d_{002}, \text{\AA}$
Сажа	4	973	7	54	15,5	3,64
Сажа	6	1103	7	50,7	22	3,62
Пироуглерод	7	973	7	42,7	24,3	3,55

**Примечание.** Состав смеси  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2:1$ ;  $T_1 = 723 \text{ K}$ .



### 3.3 Образование ПЦАУ в низкотемпературных сажистых пламенах

В таблице 3 приведены данные по экстракции саж, образующихся из пламени метана и пропана [1, 9], из которой видно, что если наибольшее количество ПЦАУ метановой сажи равно 22,31%, то в пропановой саже оно равно 50,25%. Кроме того, из таблицы видно, что при переходе от пламени метана к пламени пропана температура реактора, при которой наблюдается максимальное содержание ПЦАУ, понизилась на 100 К при значительном уменьшении  $T_1$ . Рассмотренные данные позволяют предположить, что в режиме низкотемпературного горения метана и пропана предшественниками сажи являются ПЦАУ.

При экстрагировании полученных саж (технического углерода) обнаружено, что от 20 до 30% вещества переходят в экстракт. Данные хроматографического группового анализа показали, что экстракт содержит до 70% полиароматических соединений, до 17% смол, 10-11% асфальтенов и 1-2% парафиновых и нафтеновых углеводородов.

Таблица 3

**Экстракция саж, полученных при низкотемпературном горении метана и пропана (масса экстрагируемой сажи – 1 г, расход  $\text{CH}_4$  – 2000  $\text{см}^3/\text{мин}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 1600  $\text{см}^3/\text{мин}$ ) [1, 9]**

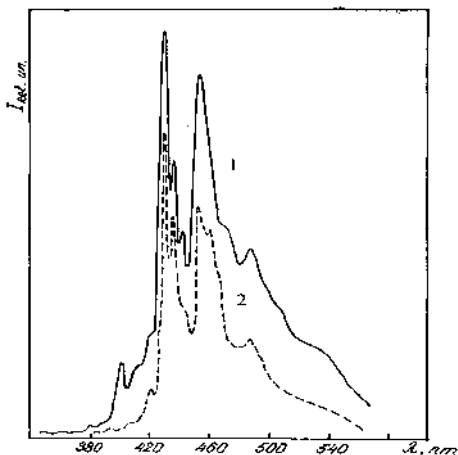
№ образца	Расход $\text{O}_2$ , $\text{см}^3/\text{мин}$	$T_1$ , К	$T_2$ , К	Масса сухого остатка, мг	Выход сухого экстракта, %
Метан					
1	1150	832	873	223,1	22,31
2	1150	832	973	214,0	21,40
3	1150	832	1023	177,4	17,74
4	1400	298	298	301,5	30,15
Пропан					
5	2450	423	773	502,5	50,25
6	2450	423	873	410,2	41,02
7	2450	423	973	220,0	22,00

Анализ экстрактов саж проведен ИК- и УФ-спектроскопическими методами. Относительно надежно идентифицированы такие соединения, как антрацен, антантрен, 1-12-бензперилен, пирен, коронен,



флуорантен. В спектрах поглощения имеется также ряд полос, идентификация которых затруднена. То есть в экстрактах полученных саж имеются смеси различных полиароматических соединений, соотношение которых зависит от условий получения сажи.

Сняты спектры флюоресценции растворов экстракта сажи в изооктане, где  $\lambda=294$  и  $405$  нм (рис. 2) [1]. В спектрах флюоресценции наблюдаются интенсивные полосы с четкой колебательной структурой и главными максимумами при  $\lambda=429, 456, 487$  и  $510$  нм. Квантовый выход наблюдаемой флюоресценции близок к  $0,3$ . Поскольку в растворе имеется смесь полиароматических продуктов, отнесение полос флюоресценции к индивидуальным соединениям затруднено. Тем не менее можно говорить о том, что в процессе сажеобразования происходит синтез ПЦАУ, имеющие высокие квантовые выходы флюоресценции в голубой и зеленой области спектра.



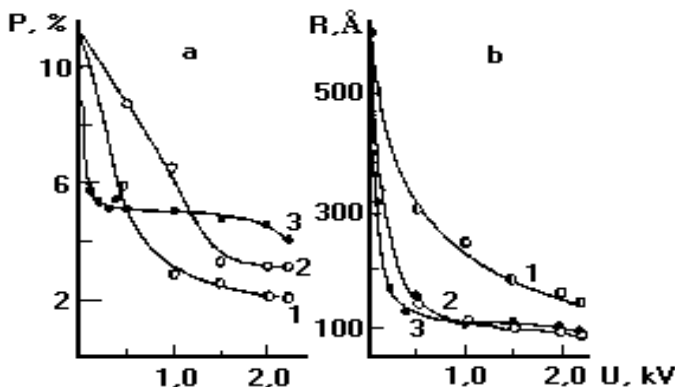
**Рис.2.** Спектры флюоресценции растворов экстракта сажи в изооктане ( $\lambda=294$  и  $405$  нм) [1]

### 3.4 Сажеобразование в электрическом поле

Изучены процессы сажеобразования при горении метан-кислородной смеси в электрическом поле при изменении прилагаемой разности потенциалов от нуля до  $2,2$  кВ с разной полярностью электродов (рис. 1.) [10]. Установлено, что при наложении электрического поля происходит уменьшение размеров сажевых частиц и выхода сажи. В случае, когда положительный электрод находится у входа во второй секции, образующиеся сажевые частицы заряжаются под действием



термоэлектронной эмиссии и, получив положительный заряд, ускоряются внешним полем. Вследствие более быстрого прохождения зоны горения сажевые частицы не успевают вырасти до размеров, характерных для процесса при отсутствии поля, чем и объясняется уменьшение массы сажи и размеров сажевых частиц (рис. 3) [10].



**Рис. 3.** Зависимость сажевого выхода  $P$  (а) и размеров сажевых частиц  $R$  (б) от полярности электродов. 1 –  $+$ ; 2 –  $\pm$ ; 3 –  $-$  (расстояние между электродами: 90 мм (1, 2) и 205 мм (3) [10]

В случае противоположного направления электрического поля сажевые частицы замедляются полем в области отрицательных зарядов.

### 3.5 Парамагнетизм сажевых частиц

ПЦАУ и сажа, образующиеся при неполном сгорании топлива, обладают канцерогенной активностью, и вдыхание их в больших концентрациях способно вызвать внутренние генетические дефекты у живых организмов. В работе [11] подчеркивается важность изучения кинетики сажеобразования на начальных стадиях и отмечается, что «молодые» сажевые частицы ( $C/H = 2:1 \div 3:1$ ) во много раз активнее «старых» ( $C/H = 8:1 \div 2:1$ ) (показателем «активности» служила амплитуда сигнала ЭПР). Количественные данные по парамагнетизму сажевых частиц практически отсутствуют, что связано с экспериментальными трудностями отбора проб, высокой реакционной способностью активных центров сажевых частиц и неоднозначностью их идентификации.



Сигнал ЭПР характеризуется  $g$ -фактором  $2,003 \pm 0,001$  [12]. Его форма для всех образцов симметрична относительно центра и хорошо описывается лоренцевой функцией. Ширина модуляции – 0,2 мТл. Значение  $g$ -фактора и небольшая ширина сигнала указывают на то, что он обусловлен органическими парамагнитными соединениями, причем близость  $g$ -фактора к  $g$ -фактору свободного электрона (2,0023) показывает, что сигналы сходны с сигналами продуктов низкотемпературного (до 973 К) пиролиза органических соединений [13]. Согласно существующим представлениям [13, 14], этот ЭПР – сигнал может быть отнесен к неспаренным электронам, захваченным ПЦАУ.

Концентрация парамагнитных центров (радикалов) в образцах – порядка  $10^{-19}$ - $10^{-20}$  спин/г. Исследовались концентрации радикалов, записанные в разные моменты времени после отбора проб саж (рис. 4) [12]. Оказалось, что концентрация радикалов уменьшается во времени,

причем в начальные моменты времени (~ 20-24 часов) быстрее, по сравнению с дальнейшим протеканием процесса. Затем идет стабилизация изменения концентрации. Следовательно, можно утверждать, что частицы сажи в начальные моменты времени, так называемые «молодые» сажи, более активны, быстрее загрязняют окружающую среду и со временем «стареют». В начальные моменты времени из-за большого количества парамагнитных центров сажевые частицы проявляют высокую канцерогенную активность и загрязняют окружающую среду. Уменьшение концентрации радикалов связано с рекомбинацией радикалов на поверхности сажи. Уменьшение концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) или интенсивности сигнала ЭПР происходит, возможно, также из-за рекомбинации радикалов с образованием циклических димеров [14].

В работе [15] была обнаружена склонность ПЦАУ образовывать жидкокристаллическую фазу при необычно высоких температурах – 480-500 °С. Объяснение заключается, по-видимому, в том, что сажевые частицы с адсорбированными на их поверхности ПЦАУ

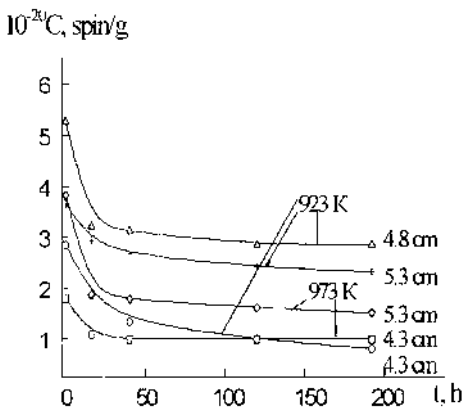


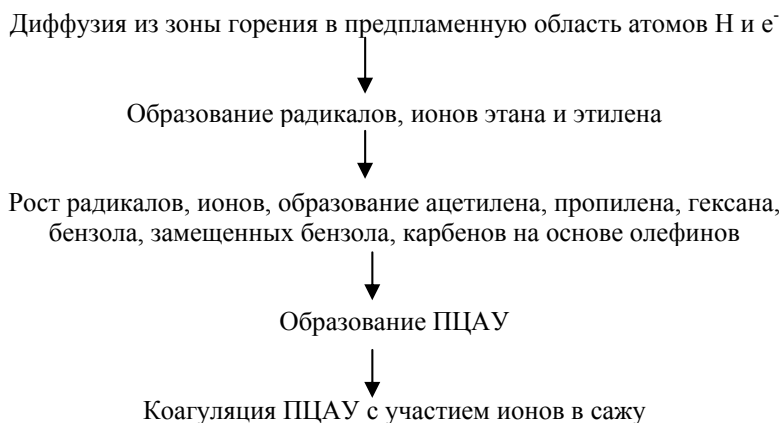
Рис. 4. Зависимость концентрации радикалов в сажах от времени [12]



проходят фронт пламени с температурой 700-1000°C, т.е. подвергаются высокотемпературной закалке.

В работе [16] была исследована возможность получения мезофазных пеков на основе ПЦАУ, продуктов низкотемпературного горения углеводородов в режиме сажеобразования, а также изменения, происходящие в процессе термополиконденсации в химическом составе и структуре смол и пеков, определены оптимальные условия термополиконденсации. Мезофазные пеки, образующиеся при пиролизе продукта экстракции саж, позволяют получить углеродные волокна, завоевавшие широкое признание как композиционный материал, обладающий низкой плотностью и высокой прочностью при растяжении.

На основании анализа литературы и экспериментальных данных рассмотрена возможная схема холоднопламенного сажеобразования:



## Литература

1. *Mansurov Z.A.* Cool sooting flames of hydrocarbons//J. of Thermal Science, 2001. – Vol. 10, № 3. – P. 269-280.
2. *Böhm H., Hesse D., Jander H., Wagner H.G.* et al. The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames//22th Symp. (Intern.) in Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. – P. 403-411.
3. *Штерн В.Я.* Механизм окисления углеводов в газовой фазе. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 493 с.
4. *Погосян М.Д., Симонян Т.Г., Арсентьев С.Д., Мантаян А.А.* Закономерности тепловыделения и накопления радикалов в области холоднопламенного и высокотемпературного окисления пропана. – Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1988. – 59 с.
5. *Вазнер Х.Г., Мансуров З.А.* Сажеобразование в процессах горения // Химия и химическая технология. Современные проблемы: ежегод. Обзор статей ученых-химиков/под ред. Проф. З.А. Мансурова. – Алматы, 2004. – С. 35-68.
6. *Мансуров З.А., Тулеутаев Б.К., Попов В.Т. и др.* Сажеобразование при низкотемпературном горении метана // Физика горения и взрыва. – 1991. – Т. 27, № 1. – С. 42-45.
7. *Мансуров З.А., Турешева Г.О., Пестерев В.И. и др.* Исследование образования полициклических ароматических углеводородов при низкотемпературном горении пропана // Нефтехимия. – 1991. – Т. 31, № 1. – С. 98-101.
8. *Мансуров З.А.* Прикладные аспекты химии горения углеводородов // Научно-технический журнал «Нефть и Газ». 2003. Т. 3, № 19. С. 86–95.
9. *Mansurov Z. A., Pesterev V. I., et. al.* On polycyclic aromatic hydrocarbon formation in the soot flames of methane and propane // Archivum Combustionis. 1990. Vol. 10, Nos. 1–4. – Pp. 209–215.
10. *Мансуров З.А., Меркулов А.А., Попов В.Т., Тулеутаев Б.К., Алмазов Н.С.* Образование ультрадисперсной сажи при горении метана в электрическом поле // Химия твердого топлива. 1994. № 3. С. 83–86.
11. *Wagner H.G.* Formation during combustion: Particulate Carbon / Eds. D. C. Siegl and G. W. Smith. New York: Plenum, 1981. – P. 3.
12. *Mansurov Z.A., Ongarbaev E.K., and Tutkabaeva T.T.* The Paramagnetism of soot particles in propane-oxygen flames // J. Combust. Flame. – 1999. – Vol. – 118. – Pp. 741–743 (1999).
13. *Ingram D.* ESR in Biology. – Moscow: Mir, 1965 (in Russian).
14. *Waring R. and Sloan G.* // Chem. Phys. – 1964. – Vol. 40. – P. 772.
15. *Мансуров З.А., Алдашев Р.А., Васютинская А.Г., Туткабаева Т.Т.* Термополиконденсация смолы экстракции низкотемпературных саж // Нефтехимия. 1995. – Т. 35. – № 1. – С. 62–66.
16. *Васютинская А.Г., Алдашев Р.А., Мансуров З.А., Королев Ю.М.* Рентгенографическое исследование пеков, полученных из смол экстракции саж // Нефтехимия. 2000. – Т. 40. – № 1. – С. 58–61.



# САЖЕОБРАЗОВАНИЕ В ПЛАМЕНИ С ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

## 4.1 Электрические свойства пламени

### 4.1.1 Ионизация и ионообразование в пламени

Как известно, пламя обладает электрическими свойствами, и этот факт был известен давно. Однако только в двадцатом столетии, когда была сформулирована молекулярно-кинетическая теория вещества, стало ясно, что электрические свойства пламени обусловлены существованием в них заряженных частиц – ионов и электронов [1].

Процесс горения сопровождается ионизацией пламени и продуктов горения. При этом различают, ионизацию связанную с появлением радикалов  $C_2$ ,  $CH$ ,  $OH$  в результате химических превращений в процессе горения, а также термическую – характерную для продуктов горения. Носителями отрицательных зарядов в пламени являются свободные электроны и отрицательные ионы, а положительных зарядов – ионы, возникающие в ходе промежуточных реакций горения. В заметных количествах практически во всех углеводородных пламенах присутствуют положительные ионы с массовыми числами 15, 19, 29 и 39, относящиеся к ионам  $CH_3^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $CHO^+$ ,  $C_3H_3^+$ , соответственно [2, 3].

Что касается отрицательных ионов, то их заметное количество появляется в зоне подогрева (например,  $CH_3^-$ ,  $C_5H_2^-$ ,  $C_5H_3^-$  и др.). В реакционной зоне концентрация их быстро падает, достигая очень малого значения в продуктах сгорания [2, 3]. Хотя однозначно установлено, что в пламени также возникают отрицательные ионы, но их образованию предшествует появление электронов. Поэтому основными носителями отрицательного заряда в пламени являются свободные электроны.

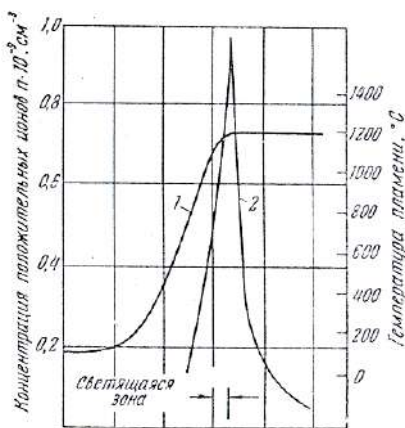
Первоначально предполагали, что ионизация пламени имеет термическую природу, т.е. образована сравнительно высокими температурами, развивающимися при горении. Однако дальнейшие исследования по измерению концентрации ионов в пламени различных углеводородных топлив показали, что в зависимости от условий горения и вида топлива она составляет  $10^9$ - $10^{12}$  см<sup>-3</sup>, т.е. на 4-6 порядков превышает концентрацию  $10^6$ - $10^8$  см<sup>-3</sup>, которая должна была бы наблюдаться при чисто термическом механизме ионизации, причем концентрации максимальны, когда в качестве горючего используется



ацетилен [1, 2, 3]. Предполагалось также, что основным источником ионов могут быть мелкие углеродные частицы, обладающие примерно такой же работой выхода, как и графит (4,35 эВ). В ходе дальнейших исследований это предположение не подтвердилось. Во-первых, даже несажеобразующие пламена имеют аномально высокую степень ионизации. Во-вторых, наибольшая ионизация наблюдается в не самой горячей вершине конуса пламени, где происходит сажеобразование, а раньше – во фронте пламени. И как показал расчет, даже если бы весь углерод в горючем находился в виде частиц размером 10 нм, то результирующая концентрация ионов всё ещё была бы на два порядка ниже наблюдаемой. Однозначно было установлено [2, 3], что именно механизм хемоионизации образует аномально высокую концентрацию ионов в пламени. Также было установлено, что концентрация положительных ионов быстро нарастает перед светящейся зоной

(размер зоны около 0,25 мм) и также быстро падает после нее, в отличие от температуры, которая за светящейся зоной остается на одном уровне (рис. 1) [1, 4, 5].

Это также подтверждает нетермическую природу происхождения аномально высокой степени ионизации во фронте пламени. В настоящее время наиболее вероятной начальной реакцией процесса хемоионизации, генерирующего положительные ионы в углеводородных пламенах, считается реакция  $\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{e}^-$  с последующей перезарядкой  $\text{CHO}^+$  на молекулах воды:  $\text{CHO}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}$  [6]. Ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  являются наиболее распро-



**Рис. 1.** Распределение температуры и концентрации ионов в пропано-воздушном пламени:

- 1 – температура пламени;
- 2 – концентрация ионов [1, 4]

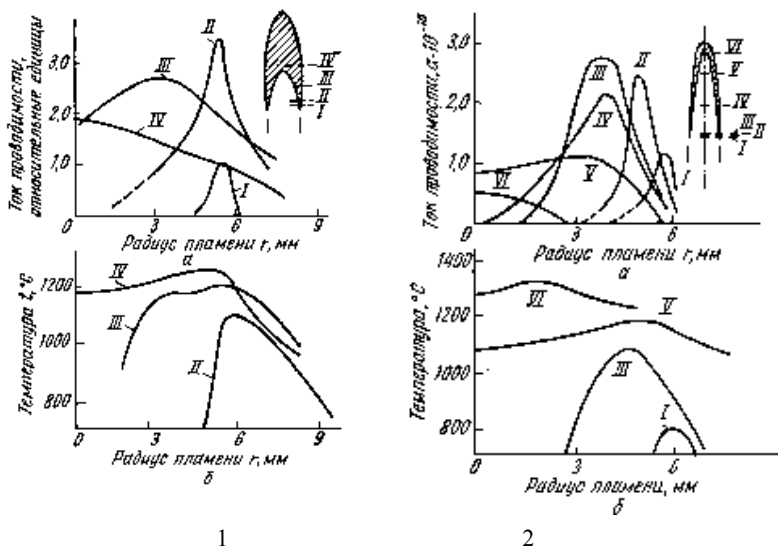
страненными в пламени, которые вступают с электронами в реакцию диссоциативной рекомбинации:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  [7, 8]. В процессах такого рода частицы претерпевают химическую перегруппировку, при которой освобождается количество энергии, достаточное для ионизации одного из продуктов реакции. Предполагается, что в случае пламен такой процесс идет как побочная реакция между частицами, участвующими в основной реакции горения. Имеется

довольно большое число возможных с энергетической точки зрения реакций, в которых участвуют две частицы в основном состоянии или одна – в основном, а другая – в возбуждённом состоянии. Поэтому предполагается, что хемоионизация, независимо от того, сопровождается она образованием возбуждённых частиц или нет, является наиболее вероятным источником ионизации пламён. Можно считать установленным фактом, что максимум ионизации соответствует фронту пламени, где протекают химические процессы, причём концентрация заряженных частиц резко падает по выходе в зону продуктов сгорания, хотя в этой зоне и наблюдается максимальная температура рис. 2 [9]. Соотношение концентрации ионов в этих зонах оценивают как 1000:1 [10].

Нельзя не учитывать также ионизацию за счет наличия в пламени возбужденных частиц и электронов с повышенной температурой [11]. В результате соударений второго рода между медленными электронами, возникающими в начальной стадии хемоионизации, и возбужденными частицами, образующимися в зоне реакции, потенциальная энергия возбужденных частиц переходит в кинетическую энергию электронов, превышающую потенциал ионизации. Было рассчитано, что в результате баланса между энергией, полученной от возбуждённых частиц, и энергией, потерянной при упругих столкновениях, средние энергии электронов в пламёнах могут лежать в интервале 0,2-1,2 эВ (2320-11600 К) [2]. Электроны с высокой энергией вызывают ионизацию вследствие соударений с молекулами и атомами, находящимися в пламени. Так как аномально высокая концентрация возбужденных частиц находится в зоне реакции, то и повышенная ионизация соответствует этой же зоне пламени (рис. 2, зоны II – I и III – 2).

Необходимо отметить, что не все пламена характеризуются высокой степенью ионизации. Например, окись углерода, водород, сероводород и сероуглерод характеризуются низкой ионизацией при горении в среде кислорода или воздуха. Однако ионизация заметно повышается, если добавить, например, к водородному пламени всего 1% ацетилена [8]. На скорость ионизации влияет также повышение температуры пламени. Исследования, проведенные в пределах температур 1450-1900 К для метано-, этилено- и пропано-воздушных смесей при атмосферном давлении, показали, что возрастание температуры на 100 К вызывает увеличение скорости ионообразования в 2-4 раза [2]. Было установлено, что концентрация ионов в углеводородных пламенах и коэффициент рекомбинации не зависят при изменении давления от 2 до 760 Торр [1, 2, 3].





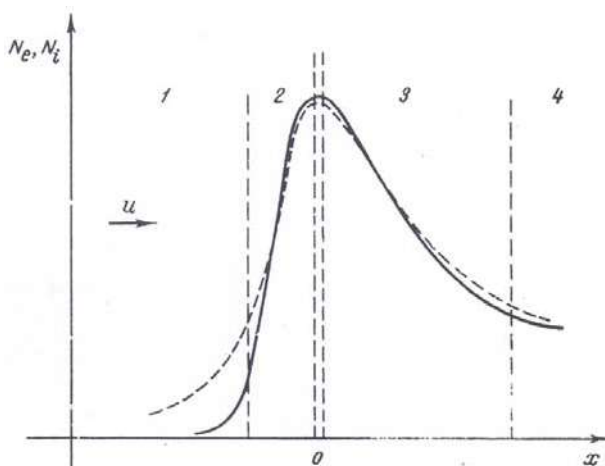
**Рис. 2.** Изменение тока проводимости (а) и температуры (б) по радиусу пламени смеси городского газа с воздухом на горелке Бунзена при атмосферном давлении: 1 – предварительно перемешанная смесь в сечениях I – IV; 2 – диффузионное пламя в сечениях I – VI [9]

#### 4.1.2 Собственное электрическое поле пламени

В общем случае пламя представляет собой очень сложную систему, в которой протекают химические и физические процессы. Для правильной оценки воздействия внешнего электрического поля на пламя необходимо рассмотреть его собственные электрические свойства.

Стационарное гомогенное пламя представляет собой систему, обладающую в целом нейтральным зарядом. Однако в самом ламинарном пламени заряженные частицы распределяются неравномерно. Известно, что в большинстве пламен, в частности при горении углеводородных топлив, существует значительная ионизация, вызываемая химическими реакциями (хемоионизация) [1, 2]. Концентрация ионов в пламени на несколько порядков превышает концентрацию, которая должна была быть при чисто тепловом механизме ионизации (равновесная ионизация). В распределении ионов и электронов в пламени главную роль играют процессы диффузии, поскольку в пламенах на небольших расстояниях существуют большие перепады температуры, концентраций ионов и электронов. Диффузия электронов и ионов при

этом происходит по-разному из-за большого отличия в их подвижности, что приводит к наведению в пламени электрического поля [2, 10]. Для ионов характерно следующее пространственное распределение в пламени: в холодной зоне ионизация практически отсутствует (рис. 3 область 1); в зоне подготовки (область 2, ее ширина по порядку величины равна тепловой ширине пламени, т.е.  $\sim \lambda/u$ , где  $\lambda$  – температуропроводность газа,  $u$  – нормальная скорость распространения пламени) происходит резкое увеличение ионной плотности до максимального значения в зоне химической реакции, где генерируются ионы; в зоне продуктов горения происходит рекомбинация ионов (область 3) и их концентрация приближается к термически равновесной вдали от фронта пламени (область 4) (рис. 3) [2, 10, 12].



**Рис. 3.** Пространственное схематическое распределение ионов (сплошная линия) и электронов (штриховая линия) в пламени [12]

В области максимальной ионизации (область 2, фронт пламени) распределение электронов существенно отличается от распределения ионов вследствие того, что подвижность легких электронов во много раз превышает подвижность тяжелых ионов (примерно в  $10^3$ - $10^4$  раз) [2]. Положительные ионы, образовавшиеся вследствие химической реакции, из-за малой подвижности создают преимущественно положительный заряд в реакционной зоне (во фронте пламени), тогда как более подвижные электроны, полученные в результате той же реакции, быстро покидают фронт пламени и образуют преимущественно отрицательный заряд во внутреннем конусе, в так называемой

предпламенной зоне или, точнее, в области подготовки [5, 10, 13]. Поэтому распределение электронов в пламени более растянуто. Таким образом, в пламени возникает распределенный объемный заряд и соответствующее ему электрическое поле, которое препятствует дальнейшему разделению электронов и ионов. Фактически образующееся электрическое поле приводит к тому, что после первоначального разделения электроны и ионы диффундируют вместе (так называемая амбиполярная диффузия) [2, 13, 14].

Поскольку энергия электрического поля возникает из-за теплового движения частиц, которое определяет процессы диффузии, то потенциал электрического поля ламинарного пламени должен быть  $\sim kT$ , а напряженность поля  $E \sim kT/(x \cdot e^-)$  (где  $T$  – температура пламени;  $x$  – характерное расстояние, на котором происходит разделение зарядов;  $k$  – постоянная Больцмана;  $e^-$  – заряд электрона) [12]. Заметим, что если в пламени присутствует значительное количество электронов с температурой, в несколько раз превышающей температуру молекул и ионов, то потенциал может превышать величину  $kT$ . Это явление наблюдается в случае воздействия на пламя внешним электрическим полем.

Расстояние  $x$  зависит от соотношения между тепловой шириной фронта пламени и дебаевским радиусом действия электрических сил в пламени [2]. Дебаевский радиус в пламени определяется следующим соотношением [12]:

$$d^{-2} = \frac{4\pi \cdot N_j \cdot (e^-)^2}{k \cdot T},$$

где  $N_j$  – концентрация ионов в пламени;  $T$  – температура. Необходимо отметить, что дебаевский радиус не совсем обычный, так как в него входит не термодинамически равновесная концентрация ионов, а величина  $N_j$ , обусловленная хемоионизацией. Величина  $d$  различна в разных точках фронта пламени и достигает минимального значения в зоне горения. За характерную величину дебаевского радиуса принимается обычно наименьший по пламени электрический размер [12]:

$$d_b^{-2} = \frac{4\pi \cdot N_{j_{\max}} \cdot (e^-)^2}{k \cdot (T_b - T_0)}.$$

Когда характерная ширина фронта пламени  $\lambda/u$  меньше дебаевского радиуса, разделение заряда ограничивается действием электрических сил и  $x \sim d_b$ . Если же имеет место обратное соотношение, то





распределение электрического заряда определяется диффузией ионов и  $x \sim \lambda/u$ . Переход от одного случая к другому может происходить при изменении давления (с уменьшением давления тепловая ширина фронта пламени увеличивается, причем увеличение ширины фронта пламени примерно обратно пропорционально давлению) либо при изменении состава и вида горючей смеси (изменяется максимальное количество ионов  $N_{j\max}$ ) [11].

Механизмы разделения зарядов отличаются в пламенах с высокой (например, углеводородные пламена при концентрации заряженных частиц  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ ) и низкой (например, водород-кислородные пламена –  $10^6 \text{ см}^{-3}$ ) степенью ионизации [13, 14]. Пламена с высокой степенью ионизации обладают квазинейтральностью, и для них характерна амбиполярная диффузия заряженных частиц с определенным значением напряженности электрического поля. Лишь на границах фронта горения, где снижается концентрация электронов и ионов, амбиполярная диффузия переходит в свободную и снижается напряженность электрического поля. В зоне химических реакций напряженность электрического поля терпит разрыв, и этой зоне соответствует определенный поверхностный заряд [12]. При низкой степени ионизации отрицательные и положительные частицы перемещаются независимо друг от друга за счет диффузии по всей зоне горения, имея различные коэффициенты диффузии и подвижности. Для таких пламен напряженность электрического поля в зоне химических реакций изменяется непрерывно [12, 14].

Было определено влияние рекомбинации ионов и электронов на распределение заряженных частиц в пламени и значение максимальной напряженности электрического поля. Величина максимальной напряженности электрического поля в пламени при высокой степени ионизации находится в пределах 10-50 В/см, а для низкой – 2-5 В/см [1, 2, 12-14].

#### **4.1.3 Механизм влияния внешнего электрического поля на процессы в пламени**

Наличие в пламени заряженных частиц позволяет влиять на процессы, происходящие в пламени, при наложении электрического поля. Специфика электрических явлений и характер структуры фронта пламени при горении таковы, что даже слабое внешнее электрическое поле уже оказывает воздействие на все процессы, происходящие в пламени [1, 2]. Поведение пламени зависит от многих факторов: направления приложенного электрического поля – вдоль или перпендикулярно пламени, от вида электрического поля – постоянное или переменное, от расположения отрицательного электрода – сверху пламени или со стороны холодной смеси, а также от величины



приложенного напряжения, силы тока и давления среды. В зависимости от значений этих параметров может наблюдаться переход от воздействия на пламя электростатического поля к электрическому разряду. При этом механизм влияния на пламя электрического разряда будет зависеть от вида и мощности разряда и качественно отличаться от воздействия электростатического поля. В зависимости от напряжения, силы тока и давления среды электрические разряды подразделяются на темный (таунсендовский), коронный, искровой, тлеющий и дуговой [15].

Электрическое поле в пламени распределяется в межэлектродном промежутке неравномерно. При этом наибольшее падение потенциала происходит в области с преобладанием положительного заряда в силу малоподвижности тяжелых ионов. Фронт пламени характеризуется малым электрическим сопротивлением, и падение напряжения на нем незначительно [5, 10, 12, 14]. Асимметрия электрического поля приводит к неравенству электрических сил, действующих со стороны положительно и отрицательно заряженных электродов: в области положительных зарядов электрические силы, действующие в сторону отрицательного электрода, преобладают.

Установлено, что слабое (допробойное) постоянное электрического поля не нарушает квазинейтральности собственного электрического поля пламени и его действие не изменяет максимальной напряженности в плазме пламени [2, 12]. Движение заряженных частиц к электродам происходит из области подготовки и продуктов горения, непосредственно примыкающих к фронту пламени. Допробойное электрическое поле слабо влияет на степень ионизации и рекомбинации ионов в пламени.

В сильных (пробойных и сверхпробойных) электрических полях, когда нарушается квазинейтральность плазмы в зоне химических реакций пламени, электрические силы действуют непосредственно на фронт пламени. Разделение зарядов происходит в зоне химических реакций пламени, и внешнее электрическое поле оказывает значительное влияние на ионизацию и рекомбинацию заряженных частиц [1, 2, 12-14].

При наложении внешнего электрического поля на пламя наблюдаются следующие эффекты, воздействующие на процессы, происходящие в пламени [1, 2, 12]:

– *газодинамический эффект (ионный ветер)* – движение положительных ионов и увлеченных ими нейтральных частиц к отрицательному электроду – катоду, а отрицательных ионов и электронов – к аноду. В результате движения заряженных частиц возникают массовые силы, меняющие газодинамику процесса горения. Поскольку концентрации заряженных частиц в пламени могут в



миллионы раз превышать значения, соответствующие термодинамическому равновесию при температуре горения, массовые силы при разделении зарядов оказываются значительными по своей величине, что проявляется в изменении формы и размера пламени, поверхности и скорости горения;

– *превращение энергии электрического поля в тепловую* в объеме пламени, в результате чего повышается температура и в соответствии с законом Аррениуса увеличивается скорость химических реакций. При наложении на пламя внешнего электрического поля в виде газового разряда скорость тепловыделения зависит от вида разряда, определяемого величиной тока, проходящего через пламя. Особо необходимо отметить влияние электрического поля на процесс распространения пламени при наличии тлеющего разряда. Тлеющий разряд имеет сложную структуру, кроме того, в нем отсутствует равновесие по заряженным частицам – электронам и ионам [15, 16], которые и обеспечивают инициирование химических превращений. При тлеющем разряде в узкой области катодного падения напряжения наблюдается сильный локальный разогрев газа. Если этот процесс развивается в среде еще не сгоревшей горючей смеси, то в результате возникает локальный очаг горения, влияющий на весь процесс распространения пламени [1]. При наложении продольного электрического поля в виде тлеющего разряда, когда верхний электрод является катодом, локальный очаг разогрева газа возникает у верхнего электрода и его влияние на процесс распространения пламени будет зависеть от положения электрода в пламени. Если верхний электрод находится в зоне продуктов горения, то, по-видимому, это мало влияет на скорость сгорания смеси; если же электрод находится в зоне, где отмечаются объемы не прореагировавшего горючего и окислителя и протекают химические реакции, то следует ожидать увеличения скорости выгорания топлива. Прямое тепловое воздействие (джоулево тепло) электрического поля на пламя мало по сравнению с тепловым эффектом реакции горения, так как скорость тепловыделения при основных химических реакциях на несколько порядков превышает скорость тепловыделения при прохождении электрического тока в пламени [2, 12].

При интегральном наложении тлеющего разряда на пламя, условно приняв объем пламени за активное сопротивление, в работе [17] была проведена оценка скорости тепловыделения по формуле

$$q = \frac{U_p \cdot I \cdot 10^7}{V} \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}, \quad (1)$$



где  $U_p$  – величина рабочего напряжения при наложении газового разряда на пламя, В;  $I$  – величина тока, протекающего через объем пламени, А;  $V$  – объем пламени,  $\text{см}^3$ . Было определено, что величина скорости тепловыделения даже при аномальном тлеющем разряде ( $I=0,6$  А,  $U_p=1000$  В,  $V=100$   $\text{см}^3$ ) составляет величину  $q=6 \cdot 10^7$  эрг/ $\text{см}^3\text{с}$  и намного меньше скорости тепловыделения при основных химических реакциях горения, которая равна  $\sim 10^{10}$  эрг/ $\text{см}^3\text{с}$ , и его воздействие на зону горения (зона прогрева, химического превращения и рекомбинации) незначительно [12]. Это объясняется низкой напряженностью электрического поля вблизи поверхности пламени и в зоне хемоионизации вследствие экранирования внешнего электрического поля образующейся в пламени плазмой [2]. Однако доля энергии, передаваемая электронной компонентой тлеющего разряда в объем пламени и повышающая его энтальпию, значительна [18];

– *прямое (кинетическое) воздействие электрического поля* на развитие химических реакций вследствие поляризации реагирующих частиц и их активации, осуществленной посредством соударений с электронами, которые в поле приобретают некоторую дополнительную энергию по сравнению с обычным состоянием (без поля) [19]. С точки зрения развития химической реакции поляризация реагирующих частиц является фактором, благоприятствующим химическому взаимодействию соударяющихся частиц [20]. Прямое воздействие поля на кинетику химических реакций зависит от относительного градиента напряженности  $E/p$  ( $E$  – напряженность электрического поля, В/см,  $p$  – давление, Торр), определяющего способность заряженных частиц возбуждать и ионизировать молекулы в электрическом поле [2, 12]. При значениях  $E/p > 2$  (где значение  $E/p = 2$  является критическим) начинает появляться активация частиц вблизи зоны горения и подвижность заряженных частиц определяется напряженностью электрического поля.

Оценка относительного градиента потенциала  $E/p$  для электрического газового разряда показала, что превышение относительного градиента потенциала над критическим значением начинает проявляться с коронного разряда ( $E/p=2...3$ ) [17]. При тлеющем разряде его величина лежит в пределах  $E/p=3...6$ . В этом случае электроны, генерированные самим пламенем, приобретают достаточную энергию поступательного движения и в процессе неупругих соударений типа электрон – нейтральная частица создаются новые активные центры в виде возбужденных частиц [19]. В результате возрастает скорость химических реакций в пламени. Этот процесс наиболее эффективно идет при наложении электрического разряда, когда верхний электрод является катодом и поток электронов разгоняется в направлении к



положительно заряженной горелке, т.е. навстречу потоку горючей смеси [1]. При этом необходимо учесть, что если без поля электроны, генерированные во фронте пламени, рассеиваются по сфере от точки своего возникновения, т.е. навстречу потоку смеси идет лишь некоторая доля общего числа возникших электронов, то при наложении продольного поля плотность электронного тока, направленного навстречу свежей смеси, возрастает за счет тех электронов, которые без поля рассеивались в других направлениях. Таким образом, при наложении электрического поля возрастает не только кинетическая энергия электронов, но и плотность электронного тока, идущего навстречу потоку свежей смеси, что увеличивает вероятность неупругих столкновений [1, 12, 13, 19, 20].

Проведена [17] оценка фактора соударений, показывающего вероятность соударений друг с другом в течение секунды двух данных частиц, находящихся в объеме  $1 \text{ см}^3$ , без воздействия электрического поля и с воздействием. Количество соударений напрямую зависит от относительных скоростей частиц в пламени. Согласно молекулярно-кинетической теории газов, среднюю тепловую скорость движения

электронов  $\bar{V}_e$  можно рассчитать, используя формулу [15]:

$$\frac{m_e \cdot \bar{V}_e^2}{2} = \frac{4 \cdot k \cdot T}{\pi}, \quad (2)$$

где  $m_e = 9,109 \times 10^{-28} \text{ г}$  – масса электрона, г;  $k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}$  – постоянная Больцмана, эрг  $\cdot \text{К}^{-1}$ ;  $T$  – средняя температура пламени, К. Преобразовав формулу (2) и подставив в нее значения параметров, получаем формулу для расчета средней тепловой скорости электронов:

$$\bar{V}_e = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m_e}} = 6,21 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{T} \text{ см/с}. \quad (3)$$

Кроме электронов, в пламени присутствуют нейтральные и заряженные частицы, имеющие довольно большой разброс значений по массе. В зависимости от массы они будут обладать разной тепловой скоростью. Приняв для наших расчетов среднюю молекулярную массу частиц  $m_i = 400 \text{ а.е.м.}$  [21], определим среднюю тепловую скорость

движения частиц  $\bar{V}_ч$  без воздействия электрического поля



$$\bar{V}_q = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m_q}} = 7,28 \cdot 10^2 \cdot \sqrt{T} \text{ см/с.} \quad (4)$$

Результаты расчетов по формулам (3) и (4) приведены в таблице 1 [17].

Таблица 1

**Средняя тепловая скорость электронов и частиц  
от температуры пламени [17]**

Температура, $t, ^\circ\text{C}$	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300
Скорость электрона, $\bar{V}_e \times 10^7 \text{ см/с}$	2,13	2,17	2,22	2,26	2,3	2,34	2,38	2,42	2,46
Скорость частиц, $\bar{V}_q \times 10^4 \text{ см/с}$	2,49	2,55	2,6	2,65	2,7	2,75	2,79	2,84	2,89
Фактор соударения, $Z_0(T) \times 10^{-7}$	1,81	1,84	1,88	1,92	1,95	1,99	2,02	2,05	2,09

Скорость электронов при воздействии газового разряда на пламя можно определить, используя соотношение [16]:

$$\frac{m_e \cdot \bar{V}_e^2}{2} = U_p \cdot e, \quad (5)$$

где  $U_p$  – величина рабочего напряжения при наложении газового разряда на пламя, В;  $e = 1,602 \times 10^{-19}$  – заряд электрона, Кл. Преобразовав формулу (5) и подставив в нее значения параметров, получаем формулу для расчета средней скорости электрона под воздействием электрического поля:

$$\bar{V}_e = \sqrt{\frac{2 \cdot U_p \cdot e}{m_e}} = 5,93 \cdot 10^7 \cdot \sqrt{U} \text{ см/с}, \quad (6)$$

где  $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$  – масса электрона, кг. Газовый разряд ионизует частицы, образующиеся в пламени, которые приобретают от одного до



нескольких десятков зарядов [22]. Приняв среднее число зарядов частиц в реакционной зоне пламени  $Q=20e$ , определим среднюю скорость движения частиц по формуле

$$\bar{V}_q = \sqrt{\frac{2 \cdot U_p \cdot 20 \cdot e}{m_q}} = 3,11 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{U} \text{ см/с}. \quad (7)$$

Результаты расчетов по формулам (6) и (7) приведены в таблице 2 [17].

Таблица 2

**Средняя скорость движения электронов и частиц  
в пламени при газовом разряде [17]**

Напряжение $U_p$ , В	1400	1300	1100	1000	800	600
Межэлектродное расстояние $d$ , см	9	8	7	6	5	4
Скорость электрона, $\bar{V}_e \times 10^9$ см/с	2,22	2,14	1,97	1,88	1,68	1,45
Скорость частиц, $\bar{V}_q \times 10^5$ см/с	1,16	1,12	1,03	0,98	0,88	0,76
Фактор соударения, $Z_0(U) \times 10^{-5}$	1,88	1,82	1,67	1,6	1,43	1,23

Расчетные данные показали (табл. 1 и 2), что скорость электронов на несколько порядков превышает скорость остальных частиц в пламени. Поэтому электронная компонента пламени играет основную роль при перераспределении энергии в зоне реакций, происходящее за счет соударений, и определяет механизм формирования продуктов сгорания. Используя положение теории соударений, вычислим фактор соударения  $Z_0$  электронов с частицами, образующимися в пламени, по формуле [20]:

– с учетом температуры пламени

$$Z_0(T) = \pi \cdot (r_e + r_q)^2 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m^*}}, \quad (8)$$

– с учетом воздействия газового разряда



$$Z_0(U) = \pi \cdot (r_e + r_q)^2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot U_p \cdot e}{m^*}}, \quad (9)$$

где  $r_e = 2,818 \times 10^{-13}$  – классический радиус электрона, см;  $r_q = 0,52 \times 10^{-7}$  – средний радиус нейтральной частицы в пламени, см;  $m^*$  – приведенная масса соударяющихся частиц, г:

$$m^* = \frac{m_e \cdot m_q}{m_e + m_q},$$

где  $m_q = 400$  а.е.м.  $\times 1,66 \times 10^{-24}$  г  $= 6,64 \times 10^{-22}$  – средняя масса частиц в пламени, г. Результаты расчетов по формулам (8) и (9) приведены, соответственно, в таблицах 1 и 2. Как показали расчеты (табл. 1 и 2), при воздействии газового разряда на пламя фактор соударения возрастает на два порядка по сравнению со значениями фактора без воздействия разряда, что оказывает значительное влияние на развитие химических реакций.

Таким образом, на процессы, происходящие в пламени, электрическое поле влияет одновременно как посредством ионного ветра и преобразования энергии поля в тепловую, так и прямым воздействием на кинетику химических реакций, хотя определяющее влияние при соответствующей напряженности поля и его направлении может оказывать один из названных процессов.

#### 4.2 Влияние электрического поля на сажеобразование

Важным аспектом в изучении сажеобразования является вопрос влияния внешнего электрического поля на процессы, происходящие в пламени. Горение сопровождается появлением в пламени ионов положительного и отрицательного заряда, а также электронов. Ранее было установлено [4], что в пламени преобладают положительные ионы, а частицы сажи за счет термоэлектронной эмиссии приобретают преимущественно положительный заряд. В настоящее время экспериментально показано, что в пламени могут формироваться как положительно, так и отрицательно заряженные частицы [22-24]. При этом имеет место динамика изменения заряда сажевых частиц во временном интервале. Вследствие большой подвижности и более высокого коэффициента прилипания электронов, по сравнению с ионами на начальной стадии процесса, полидисперсный ансамбль сажевых частиц в высокотемпературной области пламени заряжается





отрицательно. Величина заряда может достигать на частицах диаметром 80-100 нм до 40-50 элементарных зарядов, а на мелких частицах диаметром 10 нм и менее – до 10 элементарных зарядов [22, 24]. С течением времени распределение положительных и отрицательных частиц по заряду становится более симметричным. В последующем, в результате взаимодействия сажевых частиц с ионами (электронами) суммарная концентрация положительных ионов становится больше, чем отрицательных [22].

Структура фронта пламени при горении и наличие собственного электрического поля в пламени способствуют тому, что даже слабое внешнее электрическое воздействие оказывает влияние на процессы, происходящие в пламени. Наложение электрического поля на пламя значительно сдвигает процессы сажеобразования, изменяет структуру и форму пламени, повышает его температуру, увеличивает плотность заряженных частиц и в конечном итоге влияет на процесс зарождения сажевых частиц, на их рост, на выход продуктов горения, их структурные характеристики и состав [25-27].

Известно, что размер и масса сажевой частицы определяются временем пребывания в зоне горения, которое можно изменять наложением электрического поля, так как все частицы приобретают заряд на самых ранних стадиях процесса [2, 28].

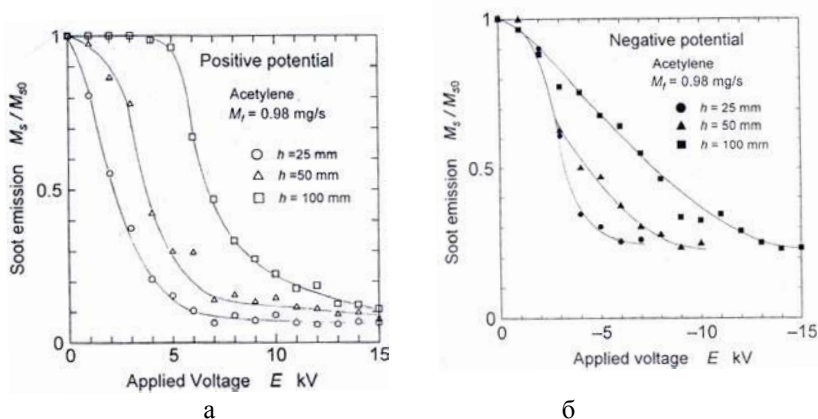
Исследовалось влияние приложенного электрического поля и локальной рециркуляции в реакционной зоне пламени на образование зародышей сажевых частиц, их рост в зоне пиролиза и осаждение [29, 30]. При этом скорость образования частиц сажи зависит как от полярности, так и от величины ионного потока через зону пиролиза. Установлено, что при большом потоке положительных ионов, пересекающих зону пиролиза, происходит увеличение массы осажденных частиц при одновременном уменьшении размеров частиц, что свидетельствует об увеличении количества образующихся частиц. При более высоких напряженностях поля было получено восьмикратное увеличение скорости образования частиц по сравнению со случаем отсутствия поля. Было высказано предположение, что положительные ионы действуют как ядра для образования частиц сажи, а отрицательные заряды, по-видимому, не действуют как ядра, но имеют тенденцию уменьшать сажеобразование путем нейтрализации положительных ионных ядер. Существенным образом определяют кинетику процесса сажеобразования при воздействии внешнего электрического поля положительные ионы типа  $\text{CHO}^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ , определяющие химический процесс роста частиц, и ионы  $\text{C}_n\text{H}_n^+$  (где  $n$  изменяется от 3 до 10), способные к полимеризации.

Из детального анализа размеров сажевых частиц, проведенного с помощью электронной микрофотографии, было установлено, что



размеры частиц с диаметром 50 нм, полученные в опытах без приложения электрического поля, уменьшились до 10 нм в диаметре при наложении электрического поля в несколько киловольт [2]. При этом, как показано в [25], с повышением прикладываемого напряжения частицы сажи становятся более однородными, а выход сажи уменьшается.

Воздействие электрического поля на процесс горения при атмосферном давлении рассматривалось многими исследователями с позиции влияния на структуру и выход сажевых частиц [24-27, 31-33]. Установлено, что при наложении постоянного электрического поля на диффузионное ацетиленовое пламя при атмосферном давлении выход сажевых частиц значительно уменьшается, и при напряжении  $E = 15$  кВ (при напряженности  $E/h = 150$  кВ/м и выше) снижение составило 90% при положительной полярности (рис. 4 а, электрод отрицательной полярности сверху пламени) и 70% – при отрицательной полярности (электрод положительной полярности сверху пламени, рис. 4 б) [18].

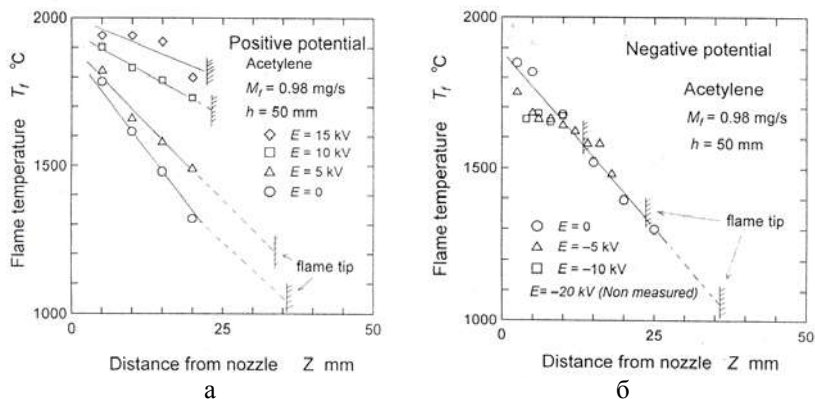


**Рис. 4.** Массовый выход сажи в зависимости от полярности и величины приложенного напряжения: а – положительный потенциал на горелке, б – отрицательный потенциал на горелке;  $M_s$  и  $M_{so}$  – массы сажи при приложенном напряжении и в отсутствии напряжения [18]

Были проведены замеры температуры пламени при разной полярности и разной величины прикладываемого напряжения (рис. 5) [18]. При этом форма пламени существенно менялась с увеличением прикладываемого напряжения и полярности.

В отсутствии приложенного напряжения ( $E = 0$ ) температура пламени равна  $1800^{\circ}\text{C}$  у основания пламени и  $1100^{\circ}\text{C}$  на конце

пламени (рис. 5). При приложении положительного потенциала температура пламени повышалась с ростом напряжения и при  $E \geq 10$  кВ температура на конце пламени равнялась  $1800^\circ\text{C}$ , а все пламя имело температуру свыше  $1800^\circ\text{C}$  (рис. 5, а), что не наблюдалось при отрицательной полярности (рис. 5, б). При отрицательной полярности температура пламени была чуть выше температуры без наложения электрического поля и, соответственно, при  $E = -5$  кВ и  $-10$  кВ была равна  $1350^\circ\text{C}$  и  $1600^\circ\text{C}$  (рис. 5, б). Был сделан вывод, что уменьшение выхода сажи под воздействием электрического поля обусловлено окислением частиц сажи.



**Рис. 5.** Изменение температуры пламени в зависимости от величины приложенного напряжения: а – положительный потенциал на горелке, б – отрицательный потенциал на горелке [18]

В работе [31] показано влияние электрического поля на процесс горения предварительно перемешанной метан-воздушной смеси, когда вокруг цилиндрической горелки образуется корона. Применение электрического поля постоянного тока показало, что отрицательная корона на кончике пламени вызывает увеличение скорости потока.

Исследование влияния разрядов постоянного и переменного тока на выделение сажи из пропан-воздушного турбулентного диффузионного пламени показало, что значительное снижение выделения сажи наблюдалось в случае разрядов постоянного и переменного токов, когда коронный разряд воздействовал на края пламени, где происходило образование сажи [32].

Исследование влияния переменного тока на диффузионное пропан-воздушное пламя в коаксиальном потоке проводилось в работе [33]. С приложением электрического поля переменного тока окисление

сажевых частиц усиливалось, что подтверждало факт влияния электрического поля на образование и рост сажевых частиц.

Изучены процессы сажеобразования при горении метан-кислородной смеси при атмосферном давлении в электрическом поле при изменении прилагаемого потенциала от нуля до 2,2 кВ при разной полярности электрода [25]. Установлено, что при наложении электрического поля происходит уменьшение размеров сажевых частиц и выхода сажи. В случае, когда положительный электрод находился внизу, образующиеся сажевые частицы заряжаются под действием термоэлектронной эмиссии и, получив положительный заряд, ускоряются внешним полем. Вследствие более быстрого прохождения зоны горения сажевые частицы не успевают вырасти до размеров, характерных для процесса при отсутствии поля, чем и объясняется уменьшение веса сажи и размеров сажевых частиц. В случае противоположного направления электрического поля сажевые частицы замедляются полем в области отрицательных зарядов.

Несмотря на довольно большой объем работ по исследованию влияния электрического поля на процессы, происходящие в пламени, однозначного мнения на механизм уменьшения сажеобразования и на характер изменения параметров сажевых частиц при применении электрического поля не существует.

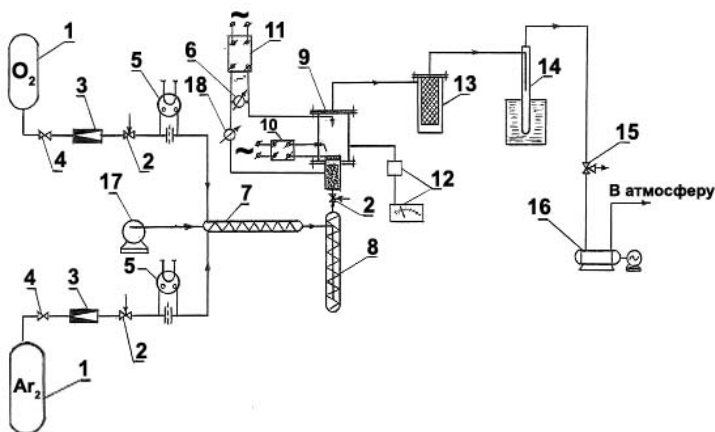
### **4.3 Сажеобразование в пламени с воздействием электрического поля при низком давлении**

В работах [34-43] представлены результаты исследований влияния электрического поля в виде газового разряда на форму пламени, на выход сажи, ПЦАУ и структурные характеристики образующейся сажи при низком давлении. Исследования проводились для предварительно перемешанного бензол/кислород/аргонного пламени на установке, приведенной на рисунке 6, при следующих условиях: соотношение  $C/O = 1,0$ , давление  $P = 40$  Торр, скорость выхода холодной смеси  $V = 16,9-18,4$  см/с, процент содержания аргона – 10% от объема бензол-кислородной смеси [34]. Максимальное расстояние между электродами  $H=18$  см.

Разряд зажигался между двумя электродами при наложении на пламя продольного электрического поля постоянного тока. Верхний электрод был изготовлен из вольфрамовой проволоки и имел на конце форму иглы. Роль нижнего электрода выполняла горелка. Напряжение на электроды подавалось от высоковольтных источников постоянного тока в диапазоне начальных значений  $U = 0,5-20$  кВ. В зависимости от прикладываемого напряжения и расстояния между электродами



возникал газовый разряд темного, коронного и тлеющего типа. Вид разряда определялся по средней величине тока в межэлектродном пространстве в соответствии с таблицей 3 [35]. Эксперименты проводились при отрицательной и положительной полярности, то есть когда верхний электрод являлся катодом ( $\mp$ ) либо анодом ( $\pm$ ).



**Рис. 6.** Схема экспериментальной установки:

- 1 – ресивер, 2 – кран-дозатор игольчатый, 3 – редуктор, 4 – кран,  
 5 – капиллярный расходомер, 6 – киловольтметр С-50,  
 10 – электрозапальник высоковольтный переменного тока,  
 11 – высоковольтный источник постоянного тока, 7 – испаритель-смеситель,  
 8 – буферная емкость, 9 – камера горения топлива,  
 12 – вакуумметр ВДГ-1, 13 – сажеборник, 14 – криогенная ловушка,  
 15 – кран трехходовой, 16 – насос вакуумный ВН-2МГ, 17 – дозатор электро-  
 механический типа жидкостного шприца,  
 18 – микроамперметр М95 [34]

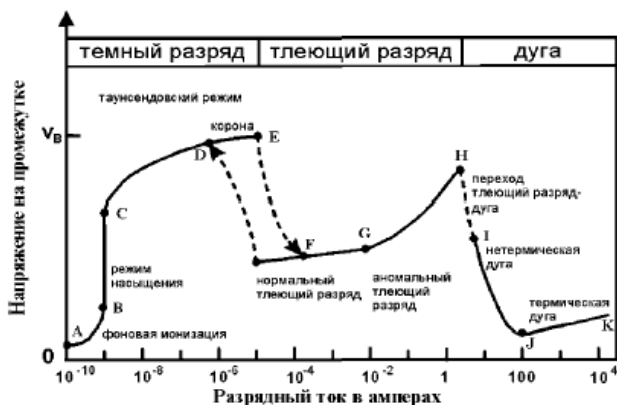
*Таблица 3*

**Диапазон значений напряжения и тока, определяющих  
 тип газового разряда [35]**

Параметры	Вид разряда		
	Темный	Коронный	Нормальный тлеющий
$U$ , кВ	$0,5 \leq U < 1$	$1 \leq U < 3$	$3 \leq U < 20$
$I$ , А	$10^{-7} \leq I < 10^{-6}$	$10^{-6} \leq I < 10^{-5}$	$10^{-5} \leq I < 10^{-2}$



Вид электрического разряда идентифицировался по типичной вольт-амперной характеристике газового разряда, приведенной на рис. 7 а [16]. При  $U \geq 8$  кВ, независимо от полярности верхнего электрода, электрический разряд переходил в тлеющий, сопровождающийся появлением светящегося извилистого тонкого шнура диаметром 3÷5 мм, приведенного на рис. 7 б.



а



б

**Рис. 7.** Вольтамперная характеристика электрического разряда постоянного тока (а) [16] и фотография вида тлеющего разряда (б) [35]

Процессы образования частиц сажи и молекул фуллеренов в пламени тесно взаимосвязаны, так **б** как это происходит в единой системе и они имеют общих предшественников – ПЦАУ и аромеров [44]. В результате синтез фуллереновых структур находится в жесткой конкуренции с сажеобразованием, и выход фуллеренов во многом зависит от условий горения. Хотя эти процессы пространственно сдвинуты по оси и радиусу пламени, что определяется, в основном, температурой пламени и давлением, но по временному фактору это

исчисляется микросекундами и изменение условий горения может изменить конечный выход продуктов. Повышение давления выше 40 Торр [45] и понижение температуры ниже 1400 К [46] приводит к снижению выхода фуллеренов с одновременным повышением образования сажевых частиц. Таким образом, в зависимости от условий горения и факторов, воздействующих на него, процесс в пламени может пойти в сторону преимущественного образования частиц сажи или молекул фуллеренов. Одним из таких факторов является электрическое поле. Пламя изначально представляет собой низкотемпературную квазинейтральную плазму, в которой на микроуровнях за счет хемоионизации и термоионизации происходит генерация положительных и отрицательных ионов, электронов. В результате образуется собственное электрическое поле с определенной напряженностью, зависящей от вида топлива, вида горения (турбулентное или ламинарное) и условий горения [2, 10, 14]. Воздействие на пламя электрического поля даже малого напряжения уже оказывает влияние на процессы, происходящие в нем [1, 2]. Исследование влияния электрического поля на процесс горения имеет значение как с точки зрения познания механизма этого влияния, так и с точки зрения оценки возможности регулирования целенаправленным выходом продуктов сгорания, рассматривая процесс горения как технологический химический реактор.

Анализ явлений, происходящих в пламени под воздействием электрического поля, осуществляется как прямыми, так и косвенными методами. К прямым методам можно отнести визуальную оценку изменения формы пламени, ее высоты, ширины, яркости свечения, измерение силы тока, проходящего через пламя, а также наблюдение за перемещением образовавшихся сажевых частиц под влиянием электрического поля. К косвенным методам относятся оценка массового выхода сажевых структур, анализ размеров и дисперсности сажевых частиц, оценка выхода растворимой части из сажи, качественный и количественный анализ продуктов в экстрактах из образцов сажи, структурный анализ полученных сажевых структур.

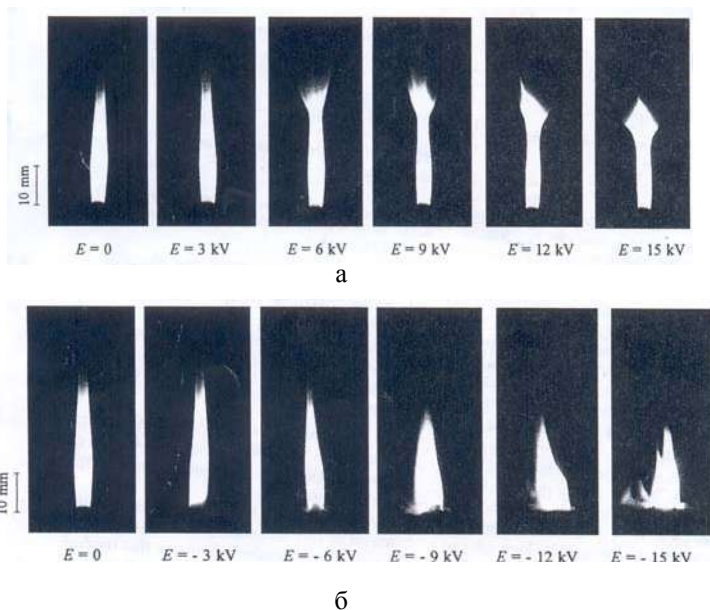
#### **4.3.1 Изменение формы пламени и осаждение частиц**

Исследование влияния электрического поля на форму пламени интересно как с точки зрения практического использования получаемых эффектов, так и с целью объяснения механизма воздействия электрического поля на распространение пламени. Так как пламя представляет собой некоторую электрическую систему с распределенным пространственным зарядом, то при наложении электрического поля наблюдается изменение формы пламени: в поперечном



электрическом поле происходит его отклонение к катоду, а в продольном – уменьшение высоты пламени [1].

Экспериментальное исследование влияния постоянного продольного электрического поля на ацетиленовое диффузионное пламя при горении в атмосфере показало, что при приложении положительного напряжения (электрод отрицательной полярности сверху пламени) конец пламени расширялся, а длина пламени укорачивалась с увеличением приложенного напряжения (рис. 8, а) [18]. При приложении отрицательного потенциала (электрод положительной полярности сверху пламени) напряжением  $U \geq 10$  кВ пламя подавлялось (рис. 8, б).



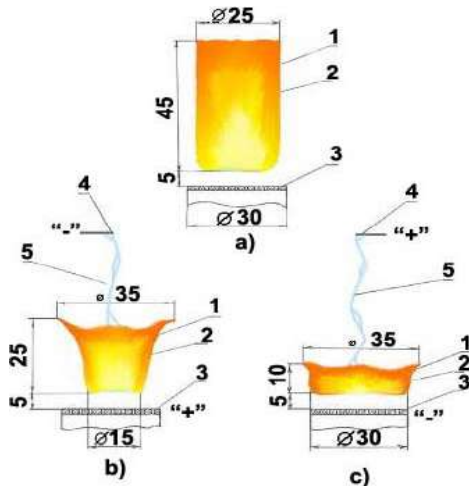
**Рис. 8.** Вид и размеры пламени в зависимости от полярности и приложенного напряжения при межэлектродном расстоянии 50 мм: а – положительная полярность; б – отрицательная полярность [18]

Исследование влияния продольного постоянного электрического поля при горении сажеобразующего бензол-кислород-аргонного пламени при давлении 40 Торр показало, что эффект влияния электрического поля на пламя проявлялся при визуальном наблюдении, начиная с  $U \geq 1,35$  кВ для отрицательной полярности (отрицательный электрод сверху пламени) и с  $U \geq 3,0$  кВ для положительной полярности (положительный электрод



сверху пламени) [34]. Влияние электрического поля выражалось в сжатии, колебании, вытягивании, в сплющивании пламени, в превращении его в туюпанообразную форму и других явлениях. При отсутствии электрического поля пламя горело устойчиво, без колебаний, имело форму цилиндра (по форме горелки) диаметром 2,5 см, высотой светящейся зоны 4,5 см и с отрывом от горелки 0,5 см (рис. 9, а).

При наложении электрического поля напряжением  $U = 10$  кВ и выше, верхняя часть фронта пламени принимала вид волны (рис. 9, б и в), повторяя волнообразное воздействие на нее светящегося извилистого



**Рис. 9.** Вид и размеры пламени при межэлектродном расстоянии  $H = 18$  см (размеры пламени приведены в мм): а – без наложения электрического поля; б – при наложении электрического поля отрицательной полярности ( $U = 10$  кВ); в – то же положительной полярности ( $U = 10$  кВ); 1 – фронт пламени, 2 – средняя светящаяся часть, 3 – горелка, 4 – верхний электрод-игла, 5 – светящийся шнур тлеющего разряда [34]

шнура тлеющего разряда, но отрыв пламени от горелки оставался неизменным.

Высота пламени при отрицательной полярности уменьшалась на 45%, а при положительной полярности – на 80%. Следовательно, высота пламени уменьшается при наложении электрического поля независимо от полярности верхнего электрода, что согласуется с выводами, приведенными в [1]. Для положительной полярности, начиная с  $U \geq 10$  кВ, действие электрического поля на пламя усиливалось до такой степени, что приводило к гашению пламени, что аналогично результатам, полученным при диффузионном горении ацетилена при атмосферном давлении в работе [18]. То есть под действием электрического

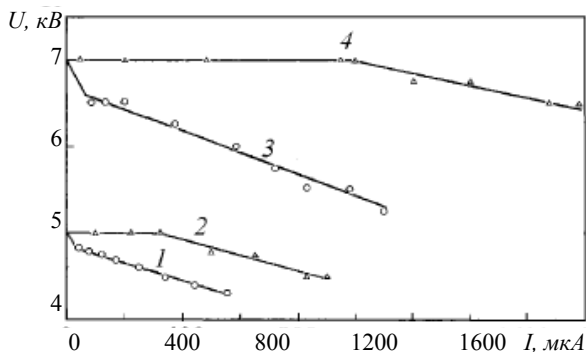
поля положительные ионы и увлекаемые ими нейтральные частицы, выносились из фронта пламени в предпламенную зону и далее к отрицательному электроду – горелке, что и гасило пламя. При обратной полярности погасание пламени не происходило, что косвенно подтверж-



дает преимущественное значение положительных ионов в организации процесса горения [1, 2].

В процессе эксперимента падало напряжение, что сопровождалось ростом тока проводимости и появлением большого количества витающих сажевых частиц, выходящих из пламени и оседающих на стенки вокруг горелки и вновь втягиваемых во фронт пламени под действием электрического поля [34]. При этом на острых краях наблюдательных окон кварцевой камеры горения вокруг горелки одновременно с витанием частиц сажи шел их рост в виде древовидных ответвлений, вытягивающихся в сторону пламени.

Зависимость напряжения от тока, приведенная на рисунке 10 [34, 47], имеет, как правило, ниспадающий вид во всем диапазоне исследованных напряжений, но отличается для разных значений напряжения, как по количественным данным, так и по скорости нарастания разрядного тока. Как известно, это явление характерно для газовых промежутков, которые не подчиняются закону Ома [1, 2, 15].



**Рис. 10.** Зависимость приложенного напряжения от тока проводимости в пламени и полярности электрода в течение 20 мин: 1 и 3 — отрицательная полярность; 2 и 4 — положительная полярность; 1 и 2 — при  $U = 5$  кВ; 3 и 4 — при  $U = 7$  кВ [47]

Определено, что при положительной полярности нарастание тока проводимости происходило при меньшем падении напряжения (рис. 10, кривые 2 и 4), чем при отрицательной полярности (рис. 10, кривые 1 и 3), что согласуется с теорией тлеющего разряда [15]. В тлеющем разряде, который относится к самостоятельным разрядам, электрическое поле существенно неоднородно. Наибольшая напряженность поля и наибольшее падение потенциала происходят вблизи катода, что и наблюдалось при отрицательной полярности в данной работе. Когда

электрод-игла являлся анодом (положительная полярность), то прианодная область заполнялась положительным светящимся столбом, в котором интенсивно шел процесс рекомбинации электронов с положительными ионами, что создавало высокую проводимость газового промежутка в этом месте [15]. В анализируемых экспериментах возникали более сложные явления, связанные с взаимодействием образующихся в процессе горения ионов и электронов с накладываемым электрическим полем. В частности, при положительной полярности образующиеся положительные ионы более длительно задерживались в зоне горения, чего не наблюдалось при отрицательной полярности. Это, в конечном итоге, оказывало существенное влияние на сажеобразование и на перераспределение процента отложений сажевых частиц на стенки камеры горения (рис. 6, поз. 9) и уловленных фильтром в сажесборнике (рис. 6, поз. 13).

Как известно, сажевые частицы приобретают заряд на ранних стадиях сажеобразования. Исследования показали [22], что в начальный момент времени частицы заряжаются, в основном, отрицательно. При этом сам процесс зарядки определяется, в основном, взаимодействием сажевых частиц с электронами, имеющими малую массу и высокую подвижность, а следовательно, и большее значение коэффициента прилипания. С течением времени за счет взаимодействия заряженных, в основном отрицательно, сажевых частиц с положительными ионами (главным образом, с  $C_2H_3O^+$ ,  $C_3H_3^+$ ) распределение наночастиц по заряду становится более симметричным [22]. При этом число положительно заряженных частиц примерно составляет 36 %, нейтральных – 24% и отрицательно заряженных – 40% [22]. Следует отметить, что именно симметричное распределение сажевых частиц по заряду было недавно зарегистрировано в пропано-воздушном пламени, а максимальный заряд частиц не превышал  $q = \pm 10e$  [23]. Эти результаты были получены в пламени при атмосферном давлении и в пламени камер сгорания энергоустановок. Таким образом, факт наличия зарядов на наночастицах, выходящих из пламени, не вызывает сомнения. Поэтому воздействие внешнего электрического поля заключается в дополнительной зарядке нейтральных частиц сажи, а также в перезарядке уже заряженных частиц. Полученные результаты по значениям процентного отложения сажевых частиц в сажесборнике и на стенках камеры горения могут характеризовать картину распределения заряженных частиц в камере горения бензол/кислород/аргонного пламени при давлении 40 Торр [34]. Результаты по исследованию влияния величины приложенного напряжения и полярности на процент отложения сажевых частиц в камере горения и сажесборнике приведены в таблице 4 [34].



Таблица 4

**Количество сажи, оседающее в сажесборнике  
и на стенках камеры горения,  $P = 40$  Торр,  $H = 18$  см,  
верхний электрод – «игла» [34]**

$U$ , кВ	Отрицательная полярность, %		Положительная полярность, %	
	сажесборник	стенки камеры	сажесборник	стенки камеры
0	83,1	16,9	83,1	16,9
0,5	82,1	17,9	83,6	16,4
0,75	72,4	27,6	86,2	13,8
1,0	61,9	38,1	80,3	19,7
1,35	52,6	47,4	-	-
1,5	68,6	31,4	-	-
2	36,6	63,4	65,7	34,3
3	33,6	66,4	52,3	47,7
5	17,0	83,0	-	-
7	8,6	91,4	-	-
10	9,3	90,7	42,3	57,7
15	14,1	85,9	-	-
20	8,9	91,1	47,1	-

Эффект отложения сажи на стенки камеры горения усиливался в большей степени при отрицательной, чем при положительной полярности (табл. 4). Это подтверждало наличие преимущественно положительного заряда сажевых частиц, т.к. стенки кварцевой камеры горения по мере осаждения на них сажевых частиц становились электропроводными и на них появлялся потенциал, полярность которого соответствовала полярности верхнего электрода – иглы. Этому явлению существовало визуальное подтверждение, когда, спустя некоторое время после начала горения, на острых краях наблюдательных окон кварцевой камеры горения вокруг горелки появлялись короны, с которых стекали светящиеся шнуры тлеющих разрядов, замыкающиеся через поверхность пламени на горелке. При этом исчезал светящийся извилистый шнур, замыкающий верхний электрод – иглу с горелкой. В наибольшей степени и быстрее этот эффект начинал проявляться при  $U \geq 2$  кВ.

При положительной полярности при  $U < 1,0$  кВ, когда стенки принимают положительный потенциал, процент осаждения сажевых частиц на них практически не менялся. Это можно объяснить отталкиванием положительно заряженной стенки камеры горения положительно заряженных частиц сажи. При  $U > 1,0$  кВ происходит, по всей видимости, перезарядка частиц на отрицательный знак и



процент их отложений на стенки камеры горения при  $U = 10$  кВ составлял 57,7% от выходящей массы сажи.

При отрицательной полярности верхнего электрода, когда стенки камеры горения принимают отрицательный потенциал, с повышением напряжения идет плавное повышение процента отложения сажевых частиц на стенки камеры горения и, начиная с  $U \geq 7$  кВ, достигает 91,1%. Это подтверждает наличие преимущественно положительного заряда сажевых частиц на выходе из пламени в данных условиях эксперимента.

Полученный результат отличается от выводов, сделанных в работах [22, 23] о примерно симметричном распределении сажевых частиц по зарядам в пламени, что видно, связано с отличием в условиях экспериментов (давление, соотношении С/О, вид топлива) от условий в приведенных работах. Тем более, что сделанный вывод не противоречит результатам ранее проведенных исследований по условиям, близко соответствующим условиям настоящей работы [34] (в частности, низкое давление и богатое пламя) [1, 2].

Явление влияния электрического поля на управление процессом отложения выходящих из пламени сажевых частиц характеризуется, во-первых, наличием на них заряда, а во-вторых, возможностью зарядки нейтральных частиц и перезарядки положительных частиц при  $U \geq 2$  кВ, что в большей степени характерно при положительной полярности.

#### **4.3.2 Выход сажевых частиц**

Как известно [48], фуллерены образуются после основной стадии образования сажи, и с повышением отношения С/О от 0,88 до 0,96 концентрация фуллеренов монотонно возрастает. Было обнаружено [49], что в зоне реакции пламени количество структур с закрытой оболочкой в саже так же, как и концентрация молекул фуллерена в газовой фазе, возрастает с ростом времени пребывания. На расстояние больше 70 мм над горелкой концентрация фуллеренов снизилась, так же, как и уменьшилось содержание структур с закрытой оболочкой на расстояние между 60 и 120 мм. Переход от аморфного к фуллеренному углероду может быть объяснено отложением газофазных частиц, таких, как ПЦАУ, на частицы сажи. При этом отложения частиц сопровождаются внутренним перераспределением углерода твердой фазы и газофазными реакциями фуллеренов с растущими частицами сажи, что совместимо с расходом фуллеренов на расстояниях за пределами 70 мм над горелкой [49].

В противопоставление предложенной роли фуллереновых структур как предшественников сажи [50] результаты работы [45]



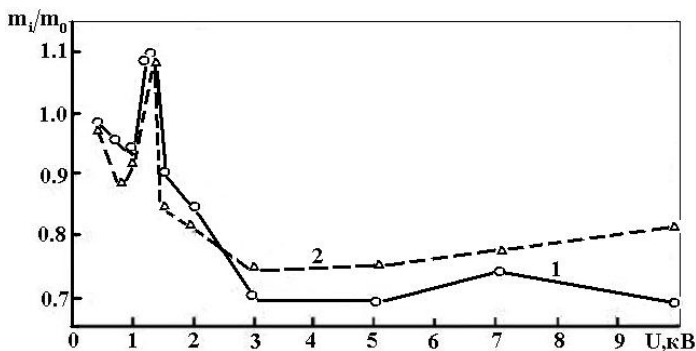
указывают на параллельный газофазный рост молекул фуллерена вдоль вертикальной траектории в пламени. Кроме того, в [51] показано, что зародышеобразование частиц сажи сопровождается отложением на них фуллеренов.

Установлено наличие двух локальных максимумов по выходу фуллеренов в предварительно перемешанных ламинарных пламенах [52, 49, 53]. Первый концентрационный максимум для иона  $C_{60}^+$  появлялся в зоне окисления. В зоне первого максимума сажа не присутствовала [52, 49]. Второй концентрационный максимум для иона  $C_{60}^+$ , значительно превышающий первый максимум, появляется в зоне начала сажеобразования и плавно уменьшается по высоте пламени. Образование ионов  $C_{60}^+$  в зоне второго максимума идет параллельно с сажеобразованием, и пик находится в зоне максимального сажеобразования. Таким образом, исследования процесса сажеобразования и влияния на него параметров электрического поля, в конечном итоге, дают общую картину процессов в пламени, определяющих в том числе и образование фуллеренов. Как известно [18], наложением электрического поля на пламя можно в определенных пределах, регулировать выход сажи. Также известно [54, 8], что с понижением давления скорость сажеобразования и выход сажи уменьшаются. Однако на этот процесс влияет не только соотношение С/О, но также температура пламени и соотношение Н/С исходного топлива [8]. Процесс сажеобразования в бензол-кислород-аргонном пламени при низком давлении при воздействии электрического поля имеет свои особенности. Результаты по исследованию массового выхода сажи под влиянием электрического поля представлены в таблице 5, а на рисунке 11 приведен относительный выход сажи по сравнению с выходом без влияния поля [34].

Анализ полученных результатов по массовому выходу сажи показал, что исследованный диапазон условно можно разделить на две зоны: I зона – от 0,5 до 3,0 кВ; II зона – свыше 3,0 кВ. Анализ относительного выхода сажи в *первой* зоне значений напряжений показал, что отрицательная и положительная полярность оказывают одинаковое воздействие на выход сажевых частиц (рис. 11, кривые 1 и 2). Преимущественно в этой зоне выход сажи при наложении поля ниже, чем без наложения поля. Это хорошо согласуется с общеизвестной гипотезой о каталитическом воздействии электрического поля на процесс горения, включая силовой разрыв электрическим полем длинных цепей углеводородного топлива, озонирование окислителя, устранение двойного электрического слоя по границе пламени [1, 2, 15]. Исследование влияния электрического поля на это процесс



показало, что в диапазоне напряжений 1,2-1,35 кВ независимо от полярности выход сажи превышал на 10% таковой без наложения электрического поля.



**Рис. 11.** Экспериментальная зависимость  $m_i/m_0$  от приложенного напряжения и полярности электрического поля при  $H = 18$  см: 1 – отрицательная полярность; 2 – положительная полярность [34]

Объяснение данному явлению можно найти, основываясь на фундаментальных исследованиях [1, 2]. Так как при наложении внешнего электрического поля возникает конкурирующее взаимодействие процесса сажеобразования и электрических сил, стремящихся вывести либо задержать активные центры в зоне пиролиза, то, естественно, может наступить момент наиболее выгодных условий для кинетики сажеобразования. В этом случае зону пиролиза будет пересекать большой поток положительных ионов  $C_nH_n^+$ , являющихся активными центрами роста сажевых частиц по ионной теории сажеобразования, подробно исследованной в работах Калькота (Calcote) [3, 7], которые при определенном критическом значении приложенного напряжения могут оставаться почти неподвижными относительно осевой компоненты газового потока. При этом многократно возрастает скорость образования частиц сажи, по сравнению со случаем отсутствия поля, и в зоне пиролиза появляется большое количество визуально наблюдаемых частиц и нитей сажи. Аналогичные доводы можно отнести, согласно [1, 2], и к потоку отрицательных зарядов. Это явление наблюдалось при данных экспериментах.



Таблица 5

**Изменение массового выхода сажевых частиц при наложении электрического поля [34]**

$U$ , кВ	Полярность	Удельный выход сажи, $m_i$ , мг/мл	Массовый выход сажи, мг
0	Отрицательная полярность	35,58	711,6
0,5		34,7	694,0
0,75		34,02	680,4
1,0		33,7	674,0
1,2		38,66	773,2
1,35		38,99	779,8
1,5		32,15	643,0
2		29,97	599,4
3		25,02	500,4
5		24,5	490,0
7		26,21	524,2
10		24,36	487,2
15		21,21	424,2
20		20,35	407,0
0	Положительная полярность	35,58	711,6
0,5		34,73	694,6
0,75		31,44	628,8
1,0		32,65	653,0
1,35		38,68	773,6
1,5		30,0	600,0
2		29,33	586,6
3		26,42	528,4
5		26,67	533,4
7		27,57	551,4
10		28,99	579,8
20		-	-

Во второй зоне ( $U > 3$  кВ) прикладываемых напряжений для положительной полярности наблюдалось постепенное повышение выхода сажи относительно выхода сажи при  $U = 3$  кВ (рис. 11, кривая 2). При отрицательной полярности выход сажи практически оставался на одном уровне относительно  $U = 3$  кВ с последующим понижением при значениях  $U > 10$  кВ (рис. 11, кр. 1). Однако в обоих случаях выход сажи оставался меньше выхода без поля, а пик максимального выхода сажи не наблюдался. При этом градиент изменения выхода сажи при положительной полярности был выражен сильнее, чем при отрицательной полярности. Можно предположить, что при положительной полярности (в этом случае «минус» приложен к горелке) действие электрического поля проявляется в задержке положительных





активных центров сажеобразования  $C_nH_n^+$  в зоне пиролиза и это способствовало большему выходу сажи по сравнению с отрицательной полярностью («плюс» на горелке).

Как известно, образование активных центров находится на стыке физических и химических процессов, поэтому результат такого поведения сажеобразования во второй зоне возникал, возможно, из-за преобладающего действия перезарядки над термоэлектронной эмиссией и выносом активных центров из зоны пиролиза [1, 2]. Эффекту снижения выхода сажи также способствовало каталитическое действие на пламя сильного электрического поля вплоть до прямого преобразования энергии топлива в энергию электромагнитного излучения без образования промежуточных веществ [15, 16]. Однако физика этого явления достаточно сложна и не всегда однозначна, особенно при организации горения с целью получения сажи.

Максимальное снижение выхода сажи относительно выхода без поля составило: при отрицательной полярности – 40%, при положительной полярности – 25% [34]. Необходимо отметить, что при диффузионном горении ацетилена в атмосфере максимальное снижение выхода сажи составило (при одинаковом значении напряженности полей): при отрицательной полярности – 75%, при положительной полярности – 65%, и при этом не наблюдалось превышения выхода сажи над выходом без наложения электрического поля [18]. Таким образом, при горении предварительно перемешанной бензол-кислород-аргонной смеси, при определенном соотношении C/O, окисление частиц сажи при низком давлении происходит в меньшей степени, чем в диффузионном пламени при горении в атмосфере. Saito и др. [18] при исследовании диффузионного горения ацетилена в электрическом поле при атмосферном давлении объясняют снижение выхода сажи до 90%, которое наблюдалось в исследованиях при отрицательной полярности и напряженности 200 кВ/м за счет повышения температуры поверхности пламени свыше 1800°C, особенно при  $U \geq 10$  кВ, что приводило, по их мнению, к окислению сажевых частиц за счет захвата воздуха под воздействием ионного ветра. Разные предположения об эффекте влияния электрического поля на выход сажи объясняется сложными химико-физическими явлениями, происходящими в пламени, особенно при организации горения с целью получения сажи.

#### **4.3.3 Выход полициклических ароматических углеводородов**

Полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ) являются предшественниками сажи и фуллеренов [44]. Исследование химического состава образующейся при горении сажи необходимо для лучшего понимания механизмов образования как сажи, так и фуллеренов. Был проведен анализ растворимой части образцов сажи, полученных при горении бензол-кислород-аргонной смеси при давлении

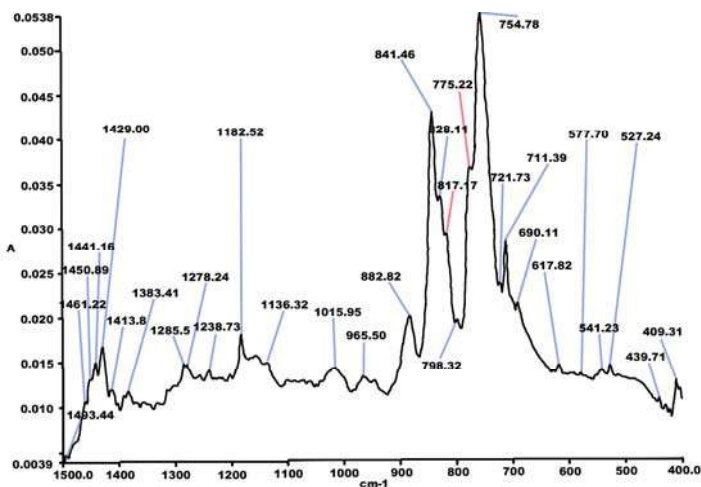


40 Торр, соотношении C/O = 1,0 при наложении электрического поля разной полярности с межэлектродным расстоянием 18 см. Полученная при различных условиях сажа экстрагировалась методом холодной экстракции в среде бензола в течение 72 часов. Экстракт имел насыщенный темно-красный цвет. Раствор полученного экстракта исследовали на ИК-спектрометре. На рисунке 12 приведены характерные спектры поглощения экстрактов сажи, полученных при отрицательной полярности при напряжении  $U = 1$  и 20 кВ [34]. В экстрактах присутствовала смесь полициклических ароматических углеводородов (ПЦАУ). Были идентифицированы такие соединения, как пирен, флуорантен, коронен, антантрен, 1,12-бензперилен. Соответствие экспериментальных и эталонных длин волн спектров поглощения вышеперечисленных соединений показано в таблице 6 [35, 36].

Таблица 6

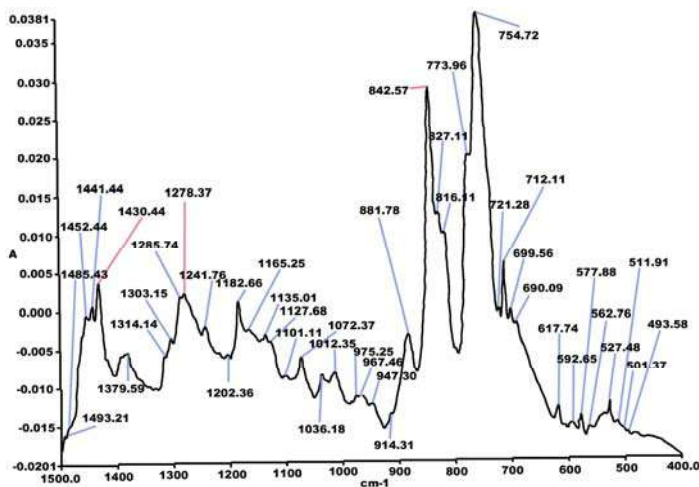
**Сравнение экспериментальных и эталонных волновых чисел спектров ПЦАУ [35, 36]**

Вещество	Формула	Величина волнового числа $\lambda$ , см <sup>-1</sup>	
		экстракт	эталон
Пирен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	711, 755, 842, 1183	710, 750, 840, 1190
Флуорантен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	618, 755, 775, 827	615, 750, 775, 825
Коронен	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	543, 842, 1314	545, 850, 1313
Антантрен	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	690, 775, 880	690, 762, 877
1,12-бензперилен	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	755, 775, 817, 842	645, 750, 765, 817, 845



а





б

**Рис. 12.** ИК-спектры экстрактов образцов сажи:  
а – при напряжении  $U = 1$  кВ,  
б – при напряжении  $U = 20$  кВ [35]

С наибольшей интенсивностью проявляются пики, соответствующие пирену (202 а.е.м.,  $C/H = 1,6$ ), что коррелирует с результатами работы, полученными при исследовании предварительно перемешанных пламен  $C_3H_8/O_2$  и  $CH_4/O_2$  ( $\Phi = 2,1$ ) при атмосферном давлении [55]. Было установлено, что наибольшее содержание ПЦАУ (примерно 40% от всей растворимой массы), наблюдаемых по высоте пламени, соответствует пирену (202 а.е.м) и циклопентапирену (226 а.е.м.).

Результаты экспериментального исследования выхода ПЦАУ в зависимости от приложенного напряжения и полярности приведены в таблице 7 [34, 38].

Анализ результатов экспериментального исследования выхода ПЦАУ показал, что без наложения электрического поля выход ПЦАУ составлял 13-15% от массы полученной сажи. При отрицательной полярности с повышением прикладываемого напряжения идет уменьшение выхода ПЦАУ с 11% при  $U = 0,5$  кВ до 7 % при  $U = 20$  кВ [34]. При положительной полярности картина неоднозначна: вначале происходит резкое уменьшение выхода ПЦАУ до 5% при  $U = 0,5$  кВ, величина которого остается практически неизменной до  $U < 7$  кВ, а затем при  $U \geq 7$  кВ выход ПЦАУ начинает расти и достигает максимального значения в 11% при  $U = 10$  кВ. Увеличение выхода ПЦАУ



при  $U \geq 7$  кВ согласуется с увеличением выхода сажи в этом диапазоне (рис. 11), если принять во внимание тот факт, что ПЦАУ являются зародышами для образования частиц сажи.

Таблица 7

**Выход растворимой части в зависимости от напряжения электрического поля [34, 38]**

$U$ , кВ	Массовый выход ПЦАУ, мг		Выход ПЦАУ, %	
	полярность		полярность	
	отрицательная	положительная	отрицательная	положительная
0	27,15		13,58	
0,5	22,3	10,05	11,15	5,03
1,0	22	13,2	11	6,6
1,35	21,55	12,9	10,78	6,45
2,0	5,5	13,9	2,75	6,95
5	14,2	5,2	7,1	2,6
7	-	28,55	-	14,28
10	19,35	21,7	9,68	10,85
15	13,2	-	6,6	-
20	14,35	21,65	7,12	10,83

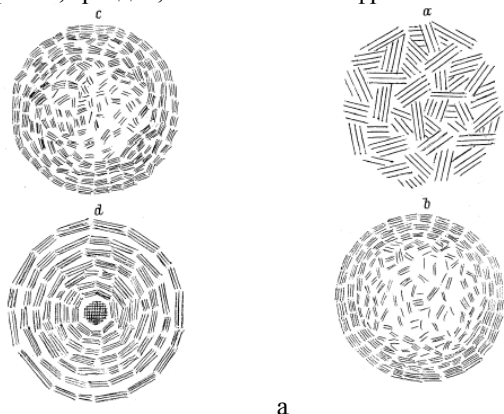
#### 4.3.4 Размер и распределение по размерам частиц сажи

Дисперсный углерод в виде сажи обычно является продуктом неполного сгорания углеводородных веществ либо при горении пламени с большим содержанием топлива. В настоящее время считается, что формирование сажевых частиц начинается с пиролиза углеводородных молекул, содержащих несколько атомов углеводорода. Сформировавшиеся наночастицы содержат миллионы атомов углерода. Наименьшие обнаруженные частицы сажи имеют диаметр 5 нм и содержат  $2,5 \times 10^5$  атомов углерода. Частицы сажи имеют в основном сферическую или близкую к ней форму, но расположены они относительно друг друга не изолированно, а образуют цепочки связанных между собой отдельных частичек. Образование цепочек объясняется совместным ростом соприкасающихся частиц, так как все элементы такой цепочки образованы из одного и того же материала. Частицы сажи, полученные из пламени, всегда характеризуются примерно одним и тем же размером (примерно диаметром совокупность кристаллитов). В зависимости от рода топлива и условий сжигания размер углеродных частиц занимает широкий диапазон. В обогащенных топливом пламенах содержится большое количество частиц размером 10-30 нм, наряду с которыми

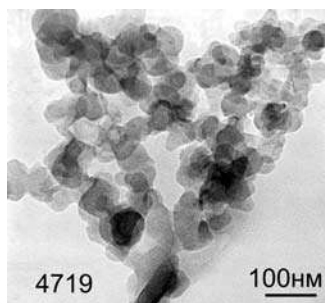


присутствуют и более крупные образования, например, 50 нм и более [1].

Установлено [56, 57], что форма частиц сажи большинства видов близка к сферической. Однако микрокристаллиты в сажевой частице расположены неупорядоченно и выходят на поверхность под различными углами. Такая сажа состоит из отдельных замкнутых частиц, где первичными являются шаровые глобулы, как показано на рис. 13 а, диаметром от 9 до 600 нм [58], которые способны химически связываться друг с другом и образовывать вторичную структуру, объединяясь в агрегаты типа линейных ветвящихся цепочек (рисунке 13 б) [39], спиралей, гроздей, так называемые фрактальные кластеры.



Величина частиц сажи, удельная поверхность и степень структурированности (т.е. разветвленность сажевых цепочек) зависят от условий ее образования. Поверхность сажи весьма неоднородна. На ней могут находиться свободные валентные связи атомов углерода, боковые цепи насыщенных и ненасыщенных углеводородов и соединения, содержащие кислород, водород и золу [59]. При этом содержание углерода в саже находится в пределах 94,5-99,2% (содержание в графите – 99,93%). Плоские графеновые слои в сажевой частице смещены один относительно другого, что еще больше



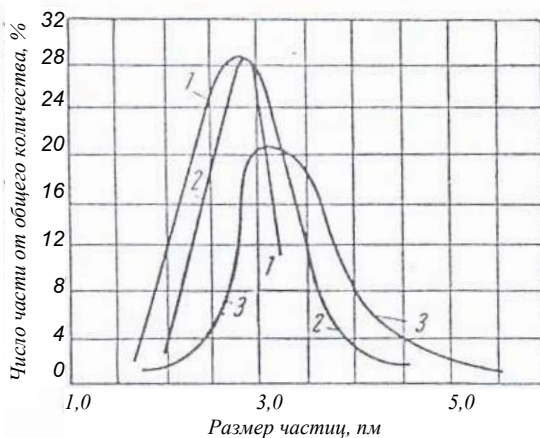
б

**Рис. 13.** Схематическое строение сажевых глобул (а) [58], фотография сажевой цепочки (б) [39, 55]



увеличивает неупорядоченность структуры сажевой частицы. Сажевая частица по степени упорядоченности строения занимает промежуточное место между аморфным углеродом и кристаллическим графитом.

Размеры сажевых частиц непрерывно меняются по высоте пламени: в нижней части – рост, в верхней – выгорание, что подтверждено исследованиями Рабиновича и Теснера. Они исследовали сажеобразование в диффузионном пламени природного газа с точки зрения распределения размеров частиц по высоте пламени, результаты которого приведены на рисунке 14 [1]. Размеры частиц сажи, извлеченных из различных участков пламени по его высоте, ограничены пределами 15-47,5 нм, а размеры основной массы частиц (40-45%) составляют 25-30 нм. Частицы размером более 40 нм на высоте 60 и 220 мм отсутствуют, а в средней части их количество не превышает 5%. Следовательно, частицы такого размера появляются вследствие роста отдельных частиц, начиная с нижней зоны пламени. При этом в саже, собранной с верхней части пламени, нет частиц размером более 20 нм, что свидетельствует об их выгорании. Было сделано заключение, что суммарная скорость образования частиц определяется разностью между скоростями их возникновения и выгорания.

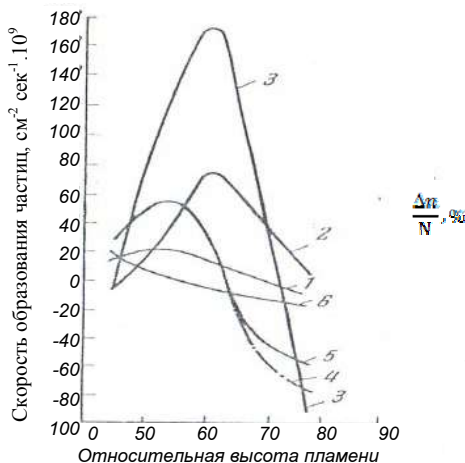


**Рис. 14.** Распределение частиц сажи по высоте пламени:  
1 – на высоте пламени 220 мм, 2 – 60 мм, 3 – 160 мм [1]

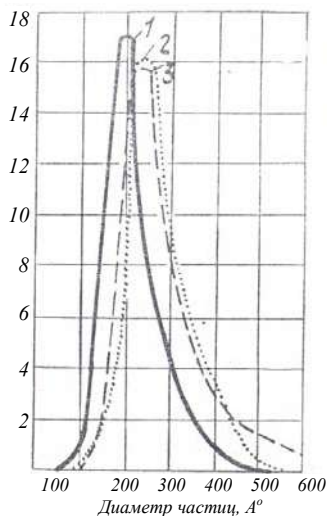
Зависимость суммарной скорости образования частиц по высоте пламени приведена на рисунке 15 [1]. При этом скорость образования частиц отличается по высоте, характеризуется максимумом, который

находится в центральной части пламени и соответствует равновесию скорости образования частиц и их выгорания.

Как известно, сажа является полидисперсным веществом. В работе [60] приводятся данные о распределении частиц дисперсного углерода, полученного печным способом при 1570°C, и делается вывод о большой степени монодисперсности полученных сажевых частиц (рис. 16).



**Рис. 15.** Зависимость скорости образования частиц различных размеров по высоте пламени: 1 – 15-20, 2 – 20-25, 3 – 25-30, 4 – 30-35, 5 – 35-40, 6 – 40-45 нм [1]

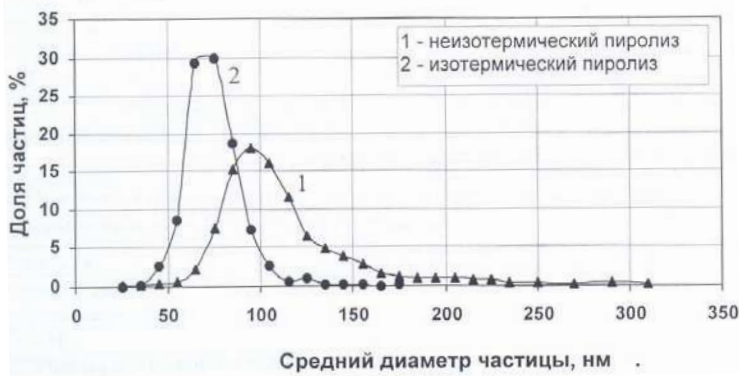


**Рис. 16.** Распределение частиц дисперсного углерода типа ПМ-100 по размерам: 1 – образец сажи ПМ-100 при времени контакта 0,0189 с; 2 и 3 – ПМ-100 – технический углерод разных заводов изготовителей;  $N$  – общее число частиц,  $\Delta n$  – доля частиц  $i$ -го размера [60]

Есть данные [3], характеризующие распределение сажевых частиц по молярным массам и указывающие, что обычно закон распределения сажевых частиц по размерам является логарифмически нормальным. При этом прослеживается такая тенденция: чем меньше фрагменты разложения и чем быстрее и глубже они охлаждаются, тем меньше в среднем размеры сажевых частиц (например, при дуговом или лазерном распылении графита) [59]. С другой стороны, в процессах неполного сгорания углеводородов, для которых характерны относительно невысокие температуры и низкие скорости охлаждения

продуктов термического разложения, вырастают в основном более крупные сажевые частицы.

Дисперсный углерод, образующийся при изотермическом пиролизе смеси  $\text{CCl}_4/\text{He}$ , характеризуется узким распределением частиц по размерам и близок к монодисперсному материалу, причем его удельная поверхность выше, чем у сажи, образовавшейся в условиях неізотермического пиролиза (рис. 17) [61]. Частицы сажи имеют правильную сферическую форму.



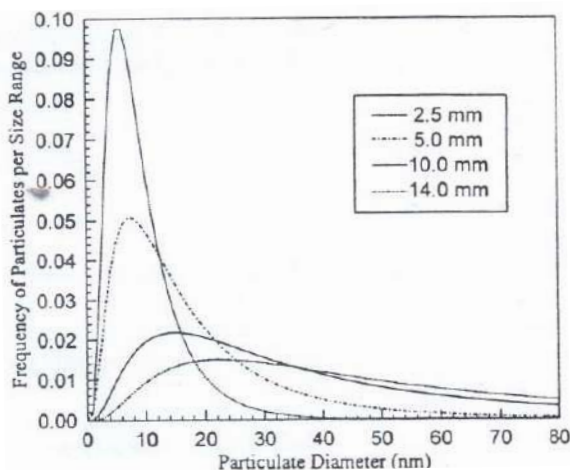
**Рис. 17.** Распределение по размерам частиц сажи, образующейся при пиролизе  $\text{CCl}_4/\text{He}$  при  $1300^\circ\text{C}$  [61]

Результаты исследования распределения сажевых частиц по размерам по высоте пламени при горении предварительно перемешанной смеси алканов приведены на рисунке 18 [55]. Установлено, что по высоте пламени происходит увеличение диапазона размеров частиц с изменением среднего размера от 10 до 250 нм. При этом на высоте пламени 14 мм происходит стабилизация соотношения  $\text{C}/\text{H}$ , что говорит о завершении химического процесса сажеобразования и начале коагуляционного роста частиц [55].

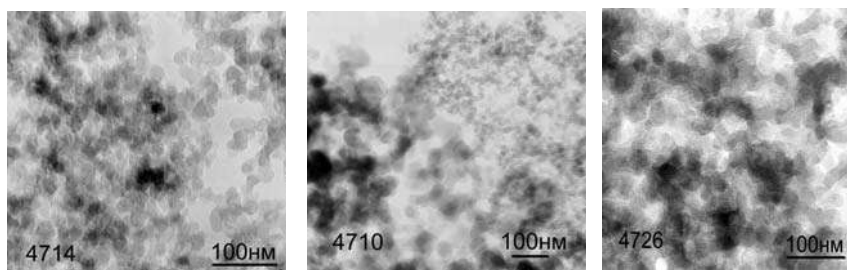
Под действием электрического поля сажевые частицы приобретают дополнительно заряд, что может содействовать их более интенсивному сцеплению и росту. Одновременно электрическое поле повышает температуру пламени, что увеличивает скорость горения, меняет характер сажеобразования и время пребывания сажевых частиц в зоне горения. Все это может видоизменить закон распределения сажевых частиц по размерам. Проведенные экспериментальные исследования позволили выявить степень изменения размеров частиц сажи при воздействии электрического поля разной полярности на



бензол/кислород/аргонное пламя при давлении 40 Торр [39]. Как известно, сажа является полидисперсным веществом, а форма частиц большинства видов сажи близка к сферической. На рисунке 19 приведены микрофотографии образцов сажевых частиц, полученных при горении бензол/кислород/аргонного пламени при низком давлении [39].



**Рис. 18.** Распределение частиц сажи по высоте пламени при горении  $C_3H_8/O_2$  при  $\phi = 2,1$  [55]

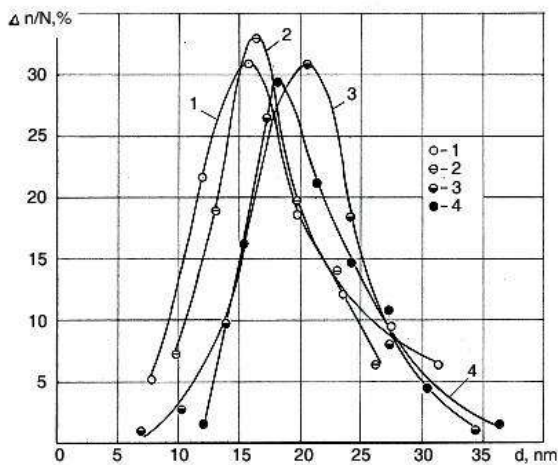


**Рис. 19.** Микрофотографии образцов сажи при  $P = 40$  Торр: а –  $U = 0$  кВ; б –  $1$  кВ ( $\overline{+}$ ); в –  $10$  кВ ( $\overline{+}$ ) [39]

Обычно степень дисперсности сажи характеризуется средним арифметическим значением диаметра сажевых частиц. Однако этот



параметр не отражает характер разброса частиц по размерам, не позволяет сделать вывод о степени их однородности и о законе распределения частиц по размерам. Для этой цели была применена статистическая обработка результатов подсчета средневзвешенных размеров частиц по микрофотографиям. Результаты исследований представлены на рисунке 20 [35]. Числовые характеристики распределений частиц сажи по размерам приведены в таблице 8 [35, 39].



**Рис. 20.** Распределение частиц образцов сажи по размерам в зависимости от напряжения и полярности верхнего электрода при  $H = 18$  см (верхний электрод – игла): 1 –  $U = 1$  кВ (+), 2 –  $U = 5$  кВ (+), 3 –  $U = 5$  кВ (±), 4 –  $U = 10$  кВ (+) [35]

Как показали результаты исследований, распределение сажевых частиц по размерам характеризуются явным отсутствием выраженной асимметрии без смещения моды распределения относительно их медианных значений (рис. 20). Установлено также, что с увеличением величины напряжения, независимо от полярности верхнего электрода, коэффициент вариации распределений практически находится в одном диапазоне значений (табл. 8). При этом наименьший коэффициент вариации наблюдается без наложения электрического поля (19,5%). Можно предположить, что электрическое поле способствует коагуляции сажевых частиц, что проявляется в большем значении коэффициента вариации (от 20,9 до 35,1%).



Таблица 8

**Параметры распределения сажевых частиц  
по размерам [35]**

$U$ , кВ	Поляр- ность элект- родов	Размеры сажевых частиц, $d$ , нм			Средне- квадрати- ческое отклоне- ние, $\delta$ , нм	Коэффициент вариации, $V=\delta/d_{cp}\times 100$ , %	Нормирован- ный показатель	
		$d_{cp}$	$d_{max}$	$d_{min}$			асим- метрии, $\beta_1$	экс- цесса, $\beta_2$
0	-	17,2	22,5	11,2	3,36	19,5	0,019	1,9
1	$\overline{+}$	18,2	31,4	7,84	6,38	35,1	0,28	2,3
5	$\overline{+}$	17,5	26,2	9,84	4,29	24,5	0,053	2,42
10	$\overline{+}$	18,9	26,7	11,1	4,01	21,6	0,0004	2,37
20	$\overline{+}$	18,8	30,6	14,1	4,19	22,3	2,36	3,5
1	$\pm$	22,8	33,3	11,5	4,76	20,9	0,016	2,86
5	$\pm$	19,1	34,5	6,9	5,12	26,8	0,95	3,81
10	$\pm$	20,9	36,4	12,1	4,68	22,4	0,55	3,54
20	$\pm$	16,4	28,1	10,8	4,64	28,3	0,93	3,16

При положительной полярности (табл. 8) происходит более интенсивное наращивание размеров частиц сажи, чем при отрицательной полярности. Однако их более длительная задержка в зоне горения и зоне действия электрического поля приводит к их частичному выгоранию. Этот процесс усиливается с повышением прикладываемого напряжения, что проявляется в уменьшении средних размеров частиц сажи. Этого явления не наблюдается при отрицательной полярности, и успевшие сформироваться частицы сажи уносятся из зоны действия пламени и зоны действия электрического поля. При этом явление окисления сформировавшихся агрегатов практически отсутствует, что характеризуется малым изменением среднего диаметра частиц.

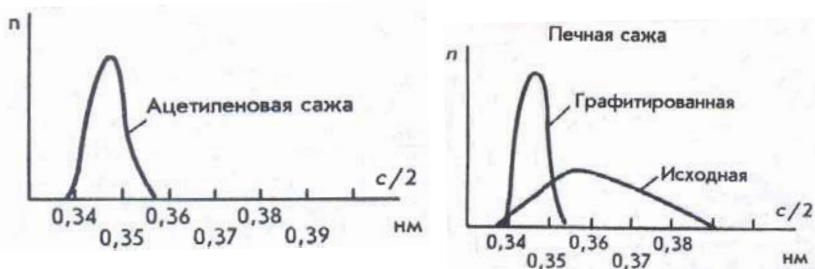
Оценка счетных результатов с помощью кривых Пирсона [62] по величинам нормированных показателей асимметрии  $\beta_1 = \mu_3/\mu_2^3$  и эксцесса  $\beta_2 = \mu_4/\mu_2^2$  ( $\mu_i$  – центральные моменты  $i$ -го порядка распределения) показала (табл. 8), что для сажевых частиц, образующихся при горении предварительно подготовленной бензол/кислородной смеси при давлении 40 Торр как без наложения поля, так и независимо от величины прикладываемого напряжения и полярности верхнего электрода, наиболее характерен нормальный закон распределения. Появление сажевых частиц с более равномерным распределением можно объяснить за счет действия электрического поля, обеспечивающее более интенсивную коагуляцию сажевых частиц, особенно в



области малых размеров. Однако для отрицательной полярности верхнего электрода при начальном напряжении  $U = 20$  кВ есть тенденция смещения распределения сажевых частиц в область равномерного закона распределения, что подтверждает ранее сделанный вывод в работе [25] об упорядочении структуры сажевых частиц с повышением напряжения.

#### 4.3.5 Рентгеноструктурные характеристики частиц сажи

Известно, что частицы сажи (глобулы) представляют собой беспорядочный набор отдельных микрокристаллитов, имеющих характерные размеры по толщине  $L_c = 12 \div 17$  Å и протяженности  $L_a = 15 \div 30$  Å [57]. Однако, в зависимости от способа получения сажи, характерные размеры могут изменяться и в более широком диапазоне значений:  $L_c = 10 \div 80$  Å и  $L_a = 15 \div 150$  Å [60, 63]. Расстояние между плоскостями параллельных графеновых слоев атомов углерода, образующих микрокристаллит, определяется диапазоном значений  $d_{002} = 3,45 \div 3,98$  Å, т.е. микрокристаллит образован 3-5 слоями (в графите  $d_{002} = 3,35$  Å) (рис. 21) [56, 57, 60, 63]. Есть сажи, например ацетиленовая, у которой имеется 7 и более плоских слоев атомов углерода [56].



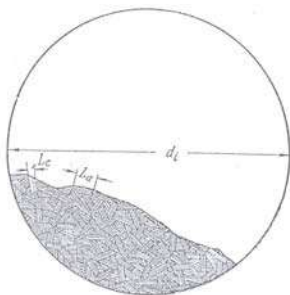
**Рис. 21.** Распределение межслоевого расстояния у сажи печной (исходной и графитированной) и ацетиленовой [56]

Если расстояние между атомами углерода в графите в каждой плоскости составляет 1,42 Å, то у сажевых частиц – 2,585-2,42 Å. Полагают, что искажение гексагональной решетки графита происходит вследствие того, что на каждые 10 атомов углерода приходится в среднем 1 атом водорода. При рентгенографическом исследовании различные сажи дают типичное для аморфных и поликристаллических веществ непрерывное по углу рассеяние рентгеновских лучей с



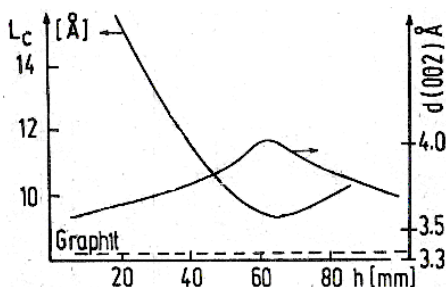
немногочисленными диффузными максимумами, соответствующими положению дифракционных линий решетки графита, причем рефлексы типа (hkl) отсутствуют [56].

Элементарная сферическая частица сажи образована совокупностью отдельных кристаллитов, плотно, но беспорядочно расположенных. На рисунке 22 показана схема модели сажевой частицы из кристаллитов, согласно представлениям Кельцера и Теснера [58].



**Рис. 22.** Модель построения сажевой частицы из элементарных кристаллитов [58]

Данные полученные при зондовом отборе образцов сажи по высоте пламени при горении этилена в среде кислорода при соотношении  $C/O=1,18$  и давлении в системе 40 Торр, показали, что величина  $L_c$  уменьшается, а  $d_{002}$  увеличивается при соответствующем изменении высоты отбора пробы в пламени с 20 до 65 мм от плоскости горелки (рис. 23) [64]. При отборах пробы на высотах больше 65 мм происходит обратный процесс, т.е. величина  $L_c$  растет, а  $d_{002}$  уменьшается. Таким образом, параметры области когерентного рассеивания (ОКР) сажевых частиц не являются однозначными величинами, а изменяются в пределах даже одного пламени.



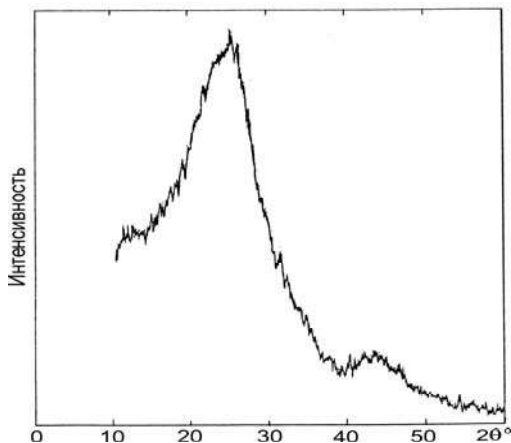
**Рис. 23.** Изменение значений  $L_c$  и  $d_{002}$  по высоте пламени при горении  $C_2H_4/O_2$  при соотношении  $C/O = 1,18$  и давлении в системе 40 Торр [64]

Интерес представляет эффект совместного влияния электрического поля и низкого давления на значения параметров ОКР образцов сажи, полученных в сажистых низкотемпературных пламенах. Известно [18], что электрическое поле повышает температуру пламени, которая

может достигать на конце пламени  $1800^{\circ}\text{C}$  при отрицательной полярности. В этой связи интересно проследить влияние электрического поля на процесс графитизации сажевых образцов, который начинается при температуре выше  $1200^{\circ}\text{C}$  и максимально «сжимается» при  $T \leq 2700^{\circ}\text{C}$  до  $\tau = 10^{-3} \div 10^{-4}$  секунды [63]. При этом необходимо также учесть такой факт, что если скорость охлаждения образующихся продуктов не превышает  $10^4\text{--}10^5$  град. $\text{c}^{-1}$ , их перестройка приводит к полициклическим ароматическим углеводородам, из которых строится графитоподобная фаза. Но если охлаждение происходит со скоростью  $10^7$  град. $\text{c}^{-1}$  и более, то это приводит практически к полному распаду исходной молекулярной структуры и образованию кристаллических углеродных структур (графитовые, алмазные и другие структуры) [63].

Установлено [25], что при горении метана в электрическом поле при атмосферном давлении в диапазоне напряжений от 0,1 до 2,5 кВ (см. раздел 3.2) приводит к уменьшению значений межплоскостного расстояния  $d_{002}$  и размеров частиц с повышением напряжения.

Проведены исследования по влиянию напряжения и полярности электрического поля на рентгенографические характеристики образцов сажи [39]. В экспериментах использовалась система электродов: «игла-плоскость» (межэлектродное расстояние  $H = 18$  см) и «плоскость-плоскость» ( $H = 21,4$  см). Исследования проводились в диапазоне начальных значений  $U = 0,5\text{--}20$  кВ при разной полярности верхнего электрода. Типичная рентгенограмма образца сажевой структуры приведена на рисунке 24 [39].



**Рис. 24.** Характерная рентгенограмма сажи при горении бензол/кислород/аргонной смеси в электрическом поле:  
 $H = 18$  см,  $P = 40$  Торр,  $\text{C/O} = 1,0$  [39]



Рентгеноструктурный и фазовый анализ образцов продуктов сгорания проводился на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$  – излучение,  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ , при интенсивности 1000 имп/сек,  $U = 30 \text{ кВ}$ ,  $I = 20 \text{ мА}$ , при шаге  $0,05^\circ 2\theta$ , скорость движения гониометра –  $0,5 \text{ град/мин}$ , во время съемки образец вращался в собственной плоскости со скоростью  $60 \text{ об/мин}$ ). Сухие образцы сажи для исследования готовились прессовкой равных навесок в специальную кювету. Жидкие образцы экстрактов из сажи готовились путем постепенного испарения на подложку из кварцевого стекла, а в последующем на кремниевую подложку  $400$  (пик в области  $100$  градусов). Регистрация рентгенограмм в диапазоне углов  $\Theta$  от  $10^\circ$  до  $30^\circ$  велась в режиме непрерывного сканирования с записью кривой рассеяния на диаграммную ленту.

Поскольку для сажи нет четких пиков на рентгенограммах, как показано на рисунке 24, анализ по ним велся по методике, предложенной в работе [63]. Полученные рентгенограммы графически сглаживались, как показано на рисунке 25 [63].

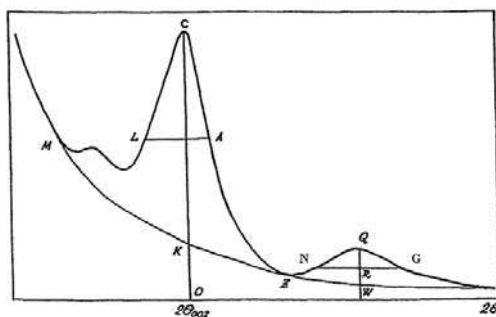


Рис. 25. Графически сглаженная рентгенограмма сажи [63]

Определение размеров ОКР (области когерентного рассеяния) основано на изучении ширины и формы дифракционных отражений на сглаженных рентгенограммах, а вычисленные значения являются лишь некоторыми эффективными оценками. Основными направлениями в кристаллической решетке графита является ось  $c$ , в направлении которой размер области когерентного рассеяния дает среднюю высоту кристаллитов (укладки графитовых слоев)  $L_c$ , а ось  $a$ , размер в направлении, представляющий средний диаметр графитовых плоскостей  $L_a$  (рис. 22). Известно, что ширина дифракционной линии на порошковой рентгенограмме обратно пропорциональна линейному размеру кристаллитов и в упрощенном виде определяется формулой:

$$\beta = A \cdot \lambda / L \cdot \cos \theta, \quad (10)$$



где  $\beta$  – ширина линии на половине высоты максимума,  $A$  – постоянная, зависящая от формы частиц,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $L$  – средний линейный размер кристаллита.

Величина постоянной  $A$ , рассчитываемая по ширине линий для сажевых продуктов, соответствует  $L_a = 1,84$ ,  $L_c = 0,89$ .

Окончательно, формулы, определяющие размеры кристаллитов углеродных материалов в направлениях кристаллических осей, согласно методике предлагаемой в работе [36], будут иметь вид:

$$L_a = 1.84 / [(hol) \times \cos \theta_{hol}] \quad (11)$$

$$L_c = 0.89 / [(ool) \times \cos \theta_{ool}], \quad (12)$$

где  $hol$  – длина линии NG в радианах,  $ool$  – длина линии LA в радианах.

Величина межплоскостного расстояния  $d_{002}$  рассчитывалась по уравнению Вульфа-Брегга:

$$d_{002} = 0.0771 / \sin 2\theta_{002} (нм). \quad (13)$$

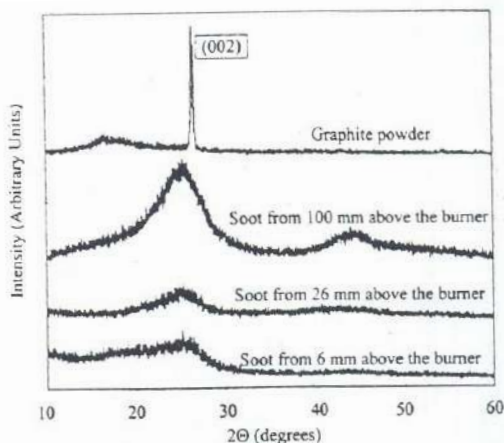
Рентгенограмма сажи, приведенная на рисунке 24 коррелирует с рентгенограммой сажевых частиц, полученных в процессе горения пропан/кислородной смеси при атмосферном давлении (рис. 26) [55]. Рентгенограммы сажевых образцов отобраны на высоте пламени 6, 26 и 100 мм и показывают эволюцию сажевых частиц в сторону графитизации при увеличении времени их пребывания в пламени. Максимальная интенсивность наблюдается при дифракционном угле  $2\Theta = 25,05^\circ$ , что соответствует среднему значению межплоскостного расстояния  $d_{002} = 3,55 \text{ \AA}$  при диапазоне значений  $d_{002} = 3,4\text{--}3,6 \text{ \AA}$ , а вычисленная толщина кристаллита равна  $L_c = 16,41 \text{ \AA}$  [55]. Это значение характеризует большое содержание углерода при сравнении с рентгенограммой графита.

Как известно, структурную организацию сажевых частиц можно представить в виде трех уровней: микрокристаллиты; частицы, состоящие из микрокристаллитов, связанных «аморфным» углеродом; фрактальные кластеры, сложенные из частиц. Все эти уровни отражаются на дифракционных спектрах сажи, из которых определялись величина межплоскостного расстояния  $d_{002}$  и размеры микрокристаллита по ширине  $L_a$  и высоте  $L_c$ . При этом, в отличие от графита, подобные сетки в микрокристаллитах сажи на ранних и средних этапах графитизации неупорядоченно смещены относительно друг друга, что является одним из критериев аморфности. Сажа, полученная при





горении, содержит также сорбированные интермедиаты, представляющие собой смесь углеродсодержащих соединений разных классов, таких, как полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ). Ввиду малого их содержания последние не фиксируются рентгенографически, но хорошо диагностируются ИК-спектроскопией.



**Рис. 26.** Рентгенограмма графита и проб сажи, взятых на высоте пламени 6, 26 и 100 мм в пламени  $C_3H_8/O_2$  при  $\phi = 2,1$  и  $P = 1$  атм;  $CuK_{\alpha}$  – излучение,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  [55]

Рентгенографические характеристики образцов сажи, полученных при разных электродных системах, различных значениях напряжений и полярности электрического поля, приведены в таблицах. 9 и 10 [35]. При анализе рентгенограмм образцов сажи ранее было выявлено [21], что в них присутствуют графитоподобная ( $\Theta_1 = 12^\circ$ ), богхедоподобная ( $\Theta_2 = 9,4 \div 10^\circ$ ) и кислородсодержащая фазы ( $\Theta_3 = 3,7^\circ$ ). Графитоподобная фаза характеризуется основным межплоскостным расстоянием  $d_{002} = 3,7 \div 3,354 \text{ \AA}$ , [63]. Структура этой фазы имеет большое сходство с графитовой, т.е. сложена аналогичными двумерными сетками с расстоянием С-С, равным, как и в графите,  $1,42 \text{ \AA}$  [63], но с незначительными размерами областей когерентного рассеяния (ОКР), особенно на ранних стадиях формирования [64].

Как известно [63], с увеличением степени графитизации (с 60 до 95%) отмечается увеличение размеров ОКР:  $L_c = 10 \div 80 \text{ \AA}$ ,  $L_a = 60 \div 150 \text{ \AA}$ , с одновременным уменьшением значений  $d_{002}$  от 3,7 до 3,45  $\text{\AA}$ . Однако в исследованных образцах сажи такой закономерности не наблюдается [39]. Отсутствие закономерности в изменении значений



ОКР образцов сажи, полученной при горении в электрическом поле, позволило провести статистическую обработку экспериментальных данных, результаты которой приведены в таблицах 11 и 12 [39].

Определено, что, независимо от величины прикладываемого напряжения и полярности верхнего электрода, высота сажевого пакета  $L_c$  и межплоскостное расстояние  $d_{002}$  изменяются незначительно (табл. 9 и 10), что говорит об отсутствии графитизации с увеличением напряжения электрического поля. Длина же поперечника сажевого кристаллита  $L_a$  подвержена большему изменению в сторону увеличения при наложении электрического поля. Рост  $L_a$  происходит в результате наращивания полициклических структур (ПЦАУ) с боковыми цепями [65]. После выхода ПЦАУ при экстрагировании в среде бензола величина  $L_a$  уменьшается (табл. 9 и 11), что подтверждает факт нестабильности образованных сажевых структур, и это, в большей степени, характерно для аморфного углерода, чем для графита. Процесс экстрагирования сопровождается также рекристаллизацией образцов сажи с уменьшением дефектности, что проявляется в увеличении среднего значения  $L_c$  (табл. 11) и в приближении величины  $d_{002}$  к одному значению, равному  $3,71 \text{ \AA}$  (табл. 9).

Таблица 9

**Рентгеноструктурные характеристики сажи при наложении электрического поля для электродной системы «игла-плоскость» [39]**

$U$ , кВ	Поляр- ность	$L_a$ , $\text{\AA}$		$L_c$ , $\text{\AA}$		$d_{002}$ , $\text{\AA}$	
		До экстрак- ции	После экстрак- ции	До экстрак- ции	После экстрак- ции	До экстрак- ции	После экстрак- ции
0	-	62,98	40,51	10,43	10,87	3,68	3,71
0,50	+	87,2	49,38	11,1	11,59	3,71	3,71
0,75	+	47,4	-	11,1	-	3,71	-
1,00	+	56,88	43,63	10,85	10,87	3,80	3,71
1,20	+	56,76	-	11,34	-	3,71	-
1,35	+	51,6	45,41	11,34	11,1	3,71	3,71
1,50	+	56,84	-	10,89	-	3,56	-
2,00	+	54,16	40,65	11,1	10,43	3,71	3,71
3,00	+	62,98	-	10,64	-	3,74	-
5,00	+	81,04	49,45	10,65	10,43	3,68	3,71
7,00	+	56,96	-	11,33	-	3,77	-
10,0	+	86,95	43,63	10,44	11,34	3,65	3,68
15,0	+	56,88	37,81	10,64	10,87	3,71	3,71
20,0	+	45,64	56,88	11,1	12,42	3,71	3,71



Продолжение таблицы 9

0,50	±	62,93	42,13	11,34	11,34	3,68	3,71
0,75	±	56,88	-	11,59	-	3,71	-
1,00	±	56,58	53,98	11,35	11,85	3,63	3,71
1,35	±	63,25	47,33	11,85	12,13	3,71	3,71
1,50	±	51,67	-	10,87	-	3,65	-
2,00	±	51,71	47,26	10,87	12,42	3,71	3,71
3,00	±	56,78	-	10,64	-	3,71	-
5,00	±	51,6	47,33	10,86	10,86	3,74	3,77
7,00	±	56,76	40,62	10,43	10,03	3,68	3,71
10,0	±	75,57	49,35	10,87	11,85	3,71	3,71

Таблица 10

**Рентгеноструктурные характеристики сажи при наложении  
электрического поля для электродной системы  
«плоскость-плоскость» [39]**

U, кВ	Полярность		$L_a, \text{\AA}$	$L_c, \text{\AA}$	$d_{002}, \text{\AA}$
			до экстракции	до экстракции	до экстракции
Без поля	-	А	113,49	10,64	3,77
		Б	51,67	9,66	3,71
0,5	$\overline{+}$	А	56,88	10,64	3,71
		Б	51,71	10,23	3,68
1	$\overline{+}$	А	87,2	9,66	3,68
		Б	63,2	10,43	3,71
2	$\overline{+}$	А	63,16	11,85	3,71
		Б	-	-	-
3	$\overline{+}$	А	51,56	11,59	3,68
		Б	81,15	10,65	3,68
10	$\overline{+}$	А	51,13	10,63	3,83
		Б	113,33	10,43	3,71
20	$\overline{+}$	А	-	-	-
		Б	142,06	9,33	3,59
0,5	±	А	94,44	10,03	3,71
		Б	51,67	10,44	3,65
1	±	А	51,67	9,31	3,74
		Б	142,06	9,49	3,65
2	±	А	56,88	11,59	3,71
		Б	63,11	10,43	3,68
3	±	А	47,33	12,43	3,65
		Б	113,49	11,36	3,56
10	±	А	56,88	11,09	3,74
		Б	56,88	11,59	3,74

Примечание: А – сажа, собранная с сажесборника, Б – сажа, собранная со стенок горелочного устройства.



Полученная сажа, как правило, не имеет пиков, соответствующих графиту (рис. 24), но имеется ярко выраженное «гало», характерное для рентгеноаморфного углерода, которое, по-видимому [66], дает беспорядочно ориентированные стопки графеновых фрагментов, значительная часть которых искривлена, вследствие наличия пятичленных. Как показано в работе [66], среднее расстояние между искривленными графеновыми плоскостями равно  $d_{002} \cong 4,4 \text{ \AA}$ , что выше, чем у графита (в графите  $d_{002} = 3,35 \text{ \AA}$ ). В исследованных образцах сажевых частиц максимальное расстояние между плоскостями достигало значения  $d_{002} \cong 3,83 \text{ \AA}$ , что соответствует трем параллельным плоским слоям атомов углерода [39]. Как известно [63], главным и первым определяющим фактором процесса графитизации является температура, вторым – время. В работе [39] средняя температура пламени равнялась  $T = 950\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , а максимально возможное время нахождения частиц в пламени, теоретически, не превышало  $\tau = 0,1\div 0,2 \text{ с}$  (с учетом высоты пламени и скорости горения), что явно недостаточно для интенсивного процесса графитизации.

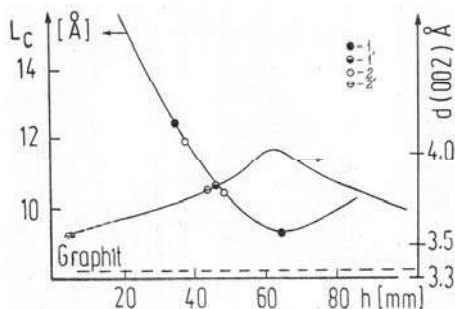
В работе [39] значения  $L_a$ ,  $L_c$  и  $d_{002}$  для электродной системы «игла-плоскость» определялись на усредненных образцах сажи, собранных со стенок горелки и в сажесборнике, полученных в ходе всего эксперимента, а для системы «плоскость-плоскость» – отдельно для образцов сажи, собранных из сажесборника и со стенок реактора (табл. 9 и 10). При этом высота пламени в зависимости от величины прикладываемого напряжения и полярности верхнего электрода изменялась в пределах  $L \cong 60\div 15 \text{ мм}$ . Хотя высота пламени уменьшалась (особенно под воздействием положительной полярности верхнего электрода), однако процесс сажеобразования проходил весь цикл, соответствующий начальной высоте пламени, т.е.  $L \cong 60 \text{ мм}$ . Полученные максимальные и минимальные значения  $L_c$  и  $d_{002}$  были наложены на график, приведенный в [64]. В результате нанесения точек получен график, представленный на рисунке 27 [39].

Установлено, что электродная система «плоскость-плоскость» дает более широкий спектр значений  $L_c$  и  $d_{002}$  по сравнению с электродной системой «игла-плоскость». Полученные значения лежат в диапазоне: для электродов «плоскость-плоскость» –  $L_c = 9,31\text{--}12,43 \text{ \AA}$  и  $d_{002} = 3,56\text{--}3,83 \text{ \AA}$ ; для электродов «игла-плоскость» –  $L_c = 10,43\text{--}11,85 \text{ \AA}$  и  $d_{002} = 3,56\text{--}3,8 \text{ \AA}$ .

Статистическая обработка значений ОКР для образцов сажи со стенок горелки (тип Б) и с сажесборника (тип А) показала (табл. 12), что величина  $L_a$  имеет больший размах вариации для образцов сажи типа Б (36,8 и 42,1%, соответственно, для отрицательной и положительной полярности верхнего электрода), по сравнению с образцами сажи типа А (21,5 и 25,6%, соответственно, для отрицательной и положительной



полярности верхнего электрода). Величины  $L_c$  и  $d_{002}$  для образцов сажи типа Б, независимо от полярности верхнего электрода, имеют меньшие значения, по сравнению с сажой типа А, что связано с более длительным воздействием теплового излучения и согласуется с выводами, приведенными в работе [60].



**Рис. 27.** Максимальные и минимальные значения  $L_c$  и  $d_{002}$  для электродных систем игла-плоскость (точки 2 и 2') и плоскость-плоскость (точки 1 и 1'): сплошные линии – данные работы [64], полученные по высоте пламени при горении  $C_2H_4/O_2$  при соотношении  $C/O = 1,18$  и давлении в системе 40 Торр

Результаты статистической обработки значений ОКР показали, что усредненные значения  $d_{002}$  для образцов сажи типа А и Б (до экстракции) для электродной системы «плоскость-плоскость» совпадают со значениями  $d_{002}$  для электродной системы «игла-плоскость», полученными на образцах сажи, взятыми для исследования сразу усредненно, и равны: при отрицательной полярности –  $d_{002} = 3,7 \text{ Å}$ ; при положительной полярности –  $d_{002} = 3,69 \text{ Å}$  (табл. 11 и 12).

Вид использованных электродов не оказал существенного влияния на характер изменения и значения величин ОКР в области исследованных напряжений электрического поля (табл. 9 и 10). Однако статистическая обработка значений ОКР позволила определить, что при электродной системе «плоскость-плоскость» значения  $L_a$  имеют большие значения, а  $L_c$  – меньшие по сравнению с электродной системой «игла-плоскость» (табл. 11 и 12). То есть плоскостной электрод способствует большему наращиванию полициклических структур с боковыми цепями. Установлено также влияние электрического поля от полярности верхнего электрода на значения ОКР сажевых образцов: независимо от вида электродов («игла» или «плоскость») отрицательная полярность верхнего электрода повышает значения величин  $L_a$  и  $d_{002}$  и понижает значения величины  $L_c$ , по сравнению с его положительной полярностью (табл. 11 и 12).



Таблица 11

Параметры распределения рентгеноструктурных характеристик сажи при электродной системе «ингла-плоскость»

Полярность	До экстракции			После экстракции			До экстракции			После экстракции		
	$L_a, \text{\AA}$	$\delta, \text{\AA}$	$V, \%$	$L_b, \text{\AA}$	$\delta, \text{\AA}$	$V, \%$	$L_c, \text{\AA}$	$\delta, \text{\AA}$	$V, \%$	$d_{002}, \text{\AA}$	$\delta, \text{\AA}$	$V, \%$
+	61,7	13,1	21,1	45,3	5,5	12,2	10,9	0,3	2,9	11,1	0,6	5,3
							3			3,7		1,5
±	58,8	6,8	11,5	46,1	4,4	9,5	11,0	0,4	4,0	11,4	0,7	6,5
							1			2		0,82
Примечание - $L_b, L_c, d_{002}$ - средние размеры сажевого кристаллита и межплоскостное расстояние в диапазоне напряженности от 0,5 до 20 кВ.												

Таблица 12

Параметры распределения рентгеноструктурных характеристик сажи при электродной системе «плоскость-плоскость»

Полярность	До экстракции			До экстракции			До экстракции			
	$L_a, \text{\AA}$	$\delta, \text{\AA}$	$V, \%$	$L_c, \text{\AA}$	$\delta, \text{\AA}$	$V, \%$	$d_{002}, \text{\AA}$	$\delta, \text{\AA}$	$V, \%$	
± A	61,99	76,14	13,34	21,5	10,87	7,19	3,72	0,0557	1,5	
± B	90,29		33,22	36,8	10,21	10,54	4,52	3,67	0,0443	1,21
± A	60,65	70,91	15,51	25,6	10,89	1,01	9,29	3,72	0,0374	0,624
± B	81,17		34,14	42,1	10,53	10,71	0,752	7,14	3,66	0,0539
Примечания										
1 $L_a, L_c, d_{002}$ - средние размеры сажевого кристаллита и межплоскостное расстояние в диапазоне напряжений от 0,5 до 20 кВ;										
2 A - сажа с сажесборника;										
3 B - сажа со стенок камеры горения.										



## Литература

1. Степанов Е.М., Дьячков Б.Г. Ионизация в пламени и электрическое поле. – М.: Металлургия, 1968. – 312 с.
2. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения / Пер. с англ.; под ред. В.А. Попова. – М.: Энергия, 1976. – 296 с.
3. Calcote H.F., Gill R.J. Comparison of the ionic mechanism of soot formation with a free radical mechanism // Soot Formation in Combustion. Mechanism and Models / Ed. H. Bockhorn. Springer Series in Chemical Physics. – Berlin: Springer, 1994. – Vol. 59. – P. 471-484.
4. Calcote H.F. The role of ions in soot formation//Proc. III Intern. Seminar on Flame Structure. – Alma-Ata, 1989.
5. Фиалков Б.С., Щербаков Н.Д. Распределение положительных ионов в пламёнах смесей пропан-бутана с воздухом // Физика горения и взрыва. – 1980. – Т. 54, вып.10. – С. 2655-2659.
6. Miller, J.A., Klippenstein S.J. // J. Phys. Chem. – A 2003. – Vol.107. – Pp. 7783–7799.
7. Olson D.B., Calcote H.F. Ions in Fuel-Rich and Sooting Acetylene and Benzene Flames // 18th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1981. – P. 453-464.
8. Миллер С. А. Ацетилен, его свойства, получение и применение. – Ленинград: Химия, 1969. – 680 с.
9. Kinbara T., Nakamura I. // 5 th Symposium (Int.) on Combustion, William and Wilkins, Baltimore, 1962. – P. 285.
10. Фиалков Б.С., Щербаков Н.Д., Плицин В.Т. Распределение электрического потенциала в углеводородных пламенах // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14. – Вып. 2. – С. 104-108.
11. Гейдон А. Спектроскопия пламен / пер. с англ.; под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Иностр. литер., – 1959. – 383 с.
12. Кидин Н.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Электрические свойства ламинарных пламен. Препринт № 51. – М.: Институт проблем механики АН СССР, 1975. – 55 с.
13. Кидин Н.И., Махвиладзе Г.М. Электрическое поле ламинарного пламени с большой степенью ионизации // Физика горения и взрыва. – 1976. – Т. 12. Вып. 6. – С. 865-871.
14. Кидин Н.И., Либрович В.Б. О собственном электрическом поле ламинарного пламени // Физика горения и взрыва. – 1974. – Т. 10. – Вып. 5. – С. 696-705.
15. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – М.: Наука, 1987. – 590 с.
16. Князев Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Конспект лекций. – Новосибирск: Новосиб. гос. универ., 2000. – 163 с.
17. Приходько Н.Г. Особенности воздействия электрического разряда на выход фуллеренов в пламени углеводородов при низком давлении // Горение и плазмохимия. – 2008. – Т.6, № 4. – С. 238-251.
18. Saito M., Arai T., Arai M. Control of soot emitted from acetylene diffusion flames by applying an electric field // Combustion and flame. – 1999. – Vol. 119. – P. 356-366.



19. Иващенко Ю.С., Коробченко Ю.Г., Бондаренко Т.С. Об электронной температуре углеводородного пламени // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т. 11, вып. 6. – С. 734-745.
20. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1969. – 432 с.
21. Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения (обзор)//Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 137-156.
22. Савельев А.М., Старик А.М. Особенности взаимодействия ионов и электронов с наночастицами в плазме, образующейся при горении углеводородного топлива // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76. – Вып. 4. – С. 53-60.
23. Onischuk A.A., Di Stasio S., Karasev V.V., et al. Evolution of structure and charge of soot aggregates during and after formation in a propane/ air diffusion flame // J. Aerosol Sci. – 2003. – Vol. 34, № 4. – P. 383-403.
24. Slavinskaya N.A. and Frank P. A modelling study of aromatic soot precursor formation in laminar methane and ethane flames//J. Combust. Flame. 2009. – Vol. 156. – Pp. 1705–1722.
25. Мансуров З.А., Меркулов А.А., Попов В.Т., Тулеутаев Б.К., Алмазов Н.С. Образование ультрадисперсной сажи при горении метана в электрическом поле // Химия твердого топлива. 1994. – № 3. – С. 83–86.
26. Carleton F., Dunn-Rankin D., Weinberg F. The optics of small diffusion flames in microgravity // 27th Symp. (Intern) on Combustion. – Pittsburg: The Combust. Inst., 1998. – P. 2567-2572.
27. Ueda T., Imamura O., Okai K., et. al. Combustion behavior of single droplets for sooting and non-sooting fuels in direct current electric fields under microgravity // Proc. Combust. Inst. – 2002. – Vol. 29. – P. 2595-2601.
28. Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.Б. и др. К вопросу о механизме образования сажевых частиц//Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41. – № 1. – С. 102-111.
29. Homann K.H., Wagner H.G. Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames//11th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1967. – P. 371-379.
30. Bonne U., Homann K.H., Wagner H.G. Carbon formation in pre-mixed Flames // 10th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1965. – P. 503.
31. Bradley D., Nasser S.H. Electrical coronas and burner flame stability // Combust. Flame. – 1984. – Vol. 55. – P. – 53-58.
32. Lee S.M., Park C.S., Cha M.S., Chung S.H. Effect of electric fields on the liftoff of nonpremixed turbulent jet flames // Plasma Science and Applications. – 2005. – Vol. 33, № 5. – P. 1703 – 1709.
33. Arai T., Saito M., Arai M. Electrostatic control of sooting acetylene diffusion flame // Trans. Japan Soc. Mech. Engin. B. – 1998. Vol. – 64.
34. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Машан Т.Т., Мансуров З.А. Сажеобразование при горении бензол-кислородной смеси в электрическом поле при давлении 40 Торр // Горение и плазмохимия. – 2004. – Т. 2, №1. – С. 59-71.
35. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Mashan T.T., Lesbaev B.T. The Study of Influence of Electric Field on Soot Formation at Low Pressure // Химическая физика. – 2006. – Т. 25, № 10. – С. 18-22.





36. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Машан Т.Т., Мансуров З.А. Влияние электрического поля на сажеобразующее пламя бензола при давлении 40 Торр // III Международный симпозиум: «Физика и химия углеродных материалов / Нанотехнологии». – Алматы, 2004. – С. 87-90.
37. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Машан Т.Т., Мансуров З.А. Сажеобразование при горении в электрическом поле при низком давлении // XIII Международный симпозиум по горению и взрыву. – Черноголовка, 2005. – С. 23.
38. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Mashan T.T., Lesbaev B.T. Formation of PAN, Fullerenes, Nanoparticles and Soot at Combustion of Hydrocarbons in Electric Field // 20th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems. – Montreal (Canada), 2005. – P. 253.
39. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Тасов Б.М., Мансуров З.А. Структурные и рентгенографические характеристики сажи при горении в электрическом поле при низком давлении // Горение и плазмохимия. – 2005. – Т. 3, № 1. – С. 41-52.
40. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Lesbaev B.T., Mashan T.T. Combustion of the Premixed Benzene-Oxygen Mixture in Electric Field at Low Pressure // 31st International Symposium on Combustion. – Heidelberg, 2006. – P. 164.
41. Лесбаев Б.Т., Приходько Н.Г., Мансуров З.А. Особенности воздействия электрического поля на выход сажи и фуллеренов в бензол-кислородном пламени // V Международный симпозиум: «Физика и химия углеродных материалов / Нанотехнологии». – Алматы, 2008. – С. 48-50.
42. Лесбаев Б.Т., Приходько Н.Г., Мансуров З.А. Предполагаемый механизм влияния параметров разряда на формирование конечных продуктов сгорания в пламени // IV Международный симпозиум «Горение и плазмохимия». – Алматы, 2007. – С. 90-92.
43. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А. Влияние газового разряда на образование продуктов горения бензол-кислородного пламени при низком давлении // IV Международный симпозиум: «Физика и химия углеродных материалов / Нанотехнологии». – Алматы, 2006. – С. 156-159.
44. Homann K.H. Fullerenes and soot Formation – New Pathways to Large Particles in Flames // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1998. – Vol. 37. – P. 2434-2451.
45. Khan I. M. Formation and combustion of carbon in a diesel engine // Inst. Mech. Eng. Pros. 1969. – Vol. 184. – No. 35. – Pp. 36–43.
46. Takehara H., Fujiwara M., Arikawa M., et. al. Experimental study of industrial scale fullerene production by combustion synthesis // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 311-319.
47. Приходько Н.Г. Влияние электрического поля на сажеобразование в пламени при низком давлении // Инженерно физический журнал. – 2010. – Т. 83. – № 1. – С. 154-161.
48. Howard J.B. Fullerenes formation in flames // Proc. Combust. Inst. – 1992. – Vol. 24. – P. 933–946.
49. Grieco W.J., Lafleur A.L., Swallow K.C., et al. Fullerenes and PAH in low-pressure premixed benzene/oxygen flames // 27th Symp. (Intern.) on Combustion Inst., 1998. – P. 1669-1675.
50. Ugarte D. High-temperature behavior of fullerene black // Carbon. – 1994. – Vol. 32. – P. 1245-1248.



51. *Laflleur A.L., Howard J.B., Taghizadeh K., et al.* Identification of C<sub>20</sub>H<sub>10</sub> dicyclopentapyrenes in flames: correlation with corannulene and fullerene formation // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – P. 17421–17428.

52. *Baum T., Loffler S., Loffler P., et. al.* Fullerene ions and their relation to PAH and soot in low-pressure hydrocarbon flames // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – P. 841–857.

53. *Goel A., Hebgen P., Vander Sande J.B., Howard J.B.* Combustion synthesis of fullerenes and fullerenic nanostructures // *Carbon*. 2002. – V. 40. – P. 177–182.

54. *Теснер П.А.* Образование сажи при горении // *Физика горения и взрыва*. 1979. – Т. 15. – № 2. – С. 3–14.

55. *Munoz R.H., Charalampopoulos T.T.* Evolution of compositional and structural properties of soot in premixed alkane flames // 27th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1988. – P. 1471–1479.

56. *Фиалков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.

57. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. – Новосибирск: Изд-во инст. катализа СО РАН, 1995. – 518 с.

58. *Зуев В.В., Михайлов В.В.* Производство сажи. – М.: Химия, 1970. – 318 с.

59. *Березкин В.И.* Фуллерены как зародыши сажевых частиц // *Физика твердого тела*. – 2000. – Т. 42. – Вып. 3. – С. 567–572.

60. *Суровикин В.Ф., Будин А.Н., Горюнов Г.Л. и др.* Исследование печного процесса получения дисперсного углерода при малых временах контакта // *Пути развития промышленности технического углерода: сборник статей*. 1976. С.102–110.

61. *Теснер П.А., Евланова И.Я., Шурупов С.В.* Сажеобразование при изотермическом пиролизе смесей различных углеводородов // *Кинетика и катализ*. – 2000. – Т. 41, № 2. – С. 205–207.

62. *Зажигаев Л.С., Кишьян А.А., Романиков Ю.И.* Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. – М.: Атомиздат, 1978. – 231 с.

63. *Королев Ю.М.* Рентгенография аморфных углеродных веществ: авт. дис. на соиск. уч. ст. док. хим. наук. – М., 1991. – 49 с.

64. *Homann K.H., Wagner H.G.* Some aspects of soot formation // *Dynamics of Exothermicity* / Ed. J. Ray Bawen. Combust. Sc. Technol. Book Series. – Carbon and Breach Publishers. – 1996. – Vol. 2. – P. 151–184.

65. *Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / пер. с англ. Г.Л. Агафонова, под ред. П.А. Власова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 352 с.

66. *Фурсиков П.В.* Исследование фуллеренсодержащих продуктов электродугового испарения графита: автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2002. – 27 с.



# ОБРАЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В ПЛАМЕНАХ

## 5.1 Основные аллотропные модификации углерода

Углерод постоянно находится в поле зрения исследователей из различных областей знания. Его особенностью является способность вступать в различные соединения и самостоятельно образовывать кристаллические, молекулярные и полимерные структуры с большой энергией связи углерод-углерод. Две его кристаллические формы, графит и алмаз, встречаются в природе в виде полезных ископаемых.

Графит обладает *слоистой структурой* и встречается в виде двух кристаллических модификаций – гексагональной и ромбоэдрической. Каждый его слой состоит из атомов углерода, ковалентно связанных друг с другом в правильные шестиугольники с сильными химическими связями (рис. 1).

Расстояние между слоями (0,34 нм) намного больше, чем межатомные расстояния внутри слоя (0,142 нм). Соседние слои удерживаются вместе слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Поэтому они легко скользят друг по другу. Примером этого может служить простой карандаш: если проводить графитовым стержнем по бумаге, слои постепенно “отслаиваются” друг от друга, оставляя на ней след.

Алмаз имеет трехмерную *тетраэдрическую структуру*. Структура алмаза представлена на рисунке 2.

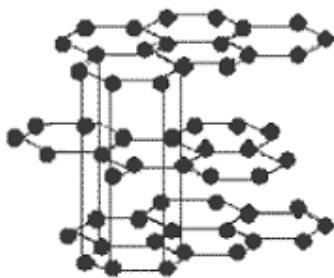


Рис. 1. Структура графита

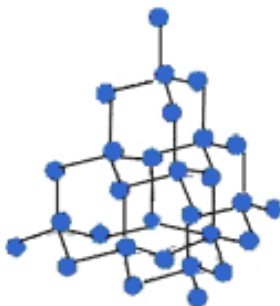


Рис. 2. Структура алмаза

Каждый атом углерода ковалентно связан с четырьмя другими. Все атомы в кристаллической решетке расположены на одинаковом расстоянии (0,154 нм) друг от друга. Каждый из них связан с другими



прямой ковалентной связью и образует в кристалле, каких бы размеров он ни был, одну гигантскую макромолекулу. Благодаря высокой энергии ковалентных связей С-С, алмаз обладает высочайшей прочностью и используется не только как драгоценный камень, но и в качестве сырья для изготовления металлорежущего и шлифовального инструмента.

Еще одним представителем аллотропных форм углерода является карбин – линейно-цепочечный одномерный полимер углерода. Карбин конденсируется в виде белого углеродного осадка на поверхности при облучении пирогرافита лазерным пучком света. Карбины обнаружены в метеоритных углеродных включениях. Кристаллическая форма карбина состоит из параллельно ориентированных цепочек углеродных атомов в виде прямолинейных макромолекул полиинового или кумуленового типов. Однако строгих и структурно однозначных доказательств существования карбина до сих пор не получено [1].

Фуллерены – сферические молекулы в форме усеченного икосаэдра, в углах которого находятся атомы углерода. Фуллерены получили свое название в честь архитектора Бакминстера Фуллера, который применил подобные структуры в архитектуре. Фуллерен имеет *каркасную структуру*, очень напоминающую футбольный мяч, состоящий из “заплаток” пяти и шестиугольной формы. Если представить, что в вершинах этого многогранника находятся атомы углерода, то мы получим самый стабильный фуллерен  $C_{60}$ , который в конденсированном состоянии называется фуллеритом (рис. 3).

Молекула  $C_{60}$ , которая является наиболее известной, а также наиболее симметричным представителем семейства фуллеренов, состоит из 12 пятиугольников и 20 шестиугольников. При этом каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками, а каждый шестиугольник имеет три общие стороны с шестиугольниками и три с пятиугольниками. Структура молекулы фуллерена интересна тем, что внутри он полый и, благодаря капиллярным свойствам, внутрь можно ввести атомы и молекулы других веществ, что дает, например, возможность их безопасной транспортировки. По мере исследования фуллеренов были синтезированы и изучены молекулы, содержащие различное число атомов углерода от 36 до 540.

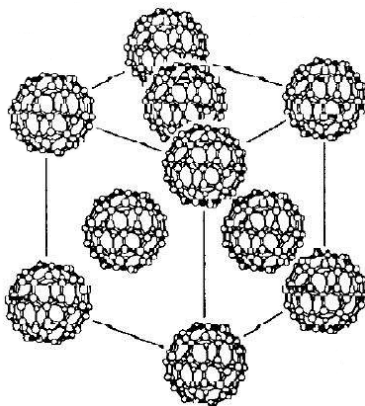


Рис. 3. Структура фуллерита



Принято относить алмаз к трехмерным полупроводящим материалам (3D), графит – к двумерным полуметаллам (2D), углеродные нанотрубки – к проводящим или полупроводящим материалам (1D) и фуллерены (0D) к молекулярным кристаллам. Упаковки атомов углерода в решетке алмаза и других форм углерода термодинамически нестабильны при обычных условиях. При нагревании, необходимом для преодоления кинетического барьера, они переходят в более устойчивую форму – графит.

Известны и другие формы углерода, такие, как углеродные волокна, стеклообразный углерод, сажа, аморфный углерод и луковичные структуры [2-4].

## 5.2 Структура фуллеренов

Фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  впервые были обнаружены в 1985 году в масс-спектрах продуктов, полученных в результате лазерного испарения графита [5]. В 1990 году для получения фуллеренов был применен простой метод по получению больших (объемных) количеств сажи, содержащей фуллерены, путем распыления графита в инертной среде гелия при низком давлении в плазме электрической дуги [6]. Для выделения фуллеренов от сажи были использованы методы экстракции и сублимации. В последующем дуговой метод был усовершенствован с целью повышения выхода фуллеренов [7].

Фуллерены представляют собой полые замкнутые оболочки сферической или более сложной 3D формы, построенные из гекса- и пентагональных углеродных ячеек ( $C_{2n}$ ,  $n \geq 15$ ), каждая из которых имеет 60 или больше углеродных атомов. Молекулярная группа,

известная как фуллерены, содержит другие трехмерные молекулы углерода, включая  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$  и т.д. Среди этих молекул  $C_{60}$  наиболее часто встречающийся фуллерен, состоящий из 20 гексагонов и 12 пентагонов. Фуллерен  $C_{60}$  – это устойчивая сфероидная кристаллическая молекула с радиусом 0,357 нм и является третьей аллотропной модификацией углерода после алмаза и графита (рис. 4).

Изучение кристаллической структуры порошков и тонких пленок фуллеренов [8-14] показало, что при комнатной температуре кристалл  $C_{60}$

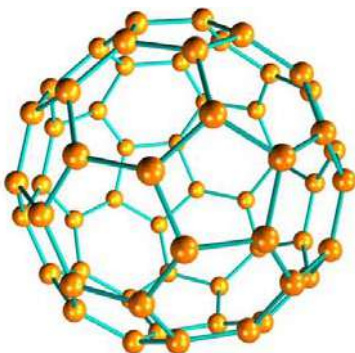


Рис. 4. Структура фуллерена  $C_{60}$



может иметь следующие фазы: ГЦК (гранецентрированная кубическая) – с параметром элементарной ячейки  $a = 14,26 \text{ \AA}$ , ГПУ – (гексагональная плотноупакованная) с параметрами  $a = 10,03 \text{ \AA}$  и  $c = 16,435 \text{ \AA}$ , орторомбическую – с параметрами  $a = 10,93 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,98 \text{ \AA}$  и  $c = 7,62 \text{ \AA}$ , кубическую – с параметром  $a = 12,08 \text{ \AA}$ . Как правило, ГЦК-решетка характерна для первичной кристаллизации, а термообработка (нагревание до  $800^\circ\text{C}$  [13]) приводит к появлению ГПУ-фазы [9]. Кристаллический фуллерен  $\text{C}_{70}$  встречается также в следующих модификациях: ГЦК с параметром  $a = 14,89 \text{ \AA}$  и ГПУ с параметрами  $a = 10,53 \text{ \AA}$  и  $c = 17,24 \text{ \AA}$  [12]. Данные разных авторов по параметрам решеток различаются в пределах  $0,5 \text{ \AA}$  [8-14]. Возможной причиной такого различия может быть то, что силы ван-дер-ваальса, удерживающие молекулы в кристалле, слабы и деформирующие напряжения, возникающие в процессе роста, могут сильно влиять на параметры кристаллической решетки. Поэтому при сравнении результатов необходимо учитывать способ получения кристаллического фуллерена. В молекуле фуллерена  $\text{C}_{60}$  первое координационное число равно трем. Все атомы углерода находятся в кристаллографически эквивалентных положениях – в вершине одного пятиугольника и 2-х шестиугольников. Диаметр молекулы  $\text{C}_{60}$  –  $0,71 \text{ нм}$ , диаметр внешней полости –  $0,5 \text{ нм}$ , длина связи С-С в пятиугольнике –  $0,1434 \text{ нм}$  (связь одинарная), в шестиугольнике –  $0,1386 \text{ нм}$  (двойная на границе двух гексагонов) и  $0,1434 \text{ нм}$  (одинарная на границе гексагона и пентагона) [15].

Фуллерен  $\text{C}_{70}$  образуется в количествах в 5-6 раз меньших, чем  $\text{C}_{60}$ , при электродуговом способе [11]. По форме он близок к эллипсоиду, размер осей которого –  $0,788$  и  $0,682 \text{ нм}$ , рис. 5.

В  $\text{C}_{70}$  имеются атомы углерода пяти типов, то есть имеется пять кристаллохимически неэквивалентных позиций атомов углерода (например, есть вершины, где сходятся только шестичленные кольца) [15]. Длины связи С-С принимают значения  $0,138$ - $0,146 \text{ нм}$ . Молекула  $\text{C}_{70}$  обладает более низкой симметрией, чем молекула  $\text{C}_{60}$ . Фуллерен  $\text{C}_{70}$  при комнатной температуре образует гексагональную плотную упаковку. Молекулы фуллерена совершают вращательные движения вокруг положения равновесия с частотой  $10^{12} \text{ Гц}$ . С понижением температуры ГЦК решетка переходит в простую кубическую [15].

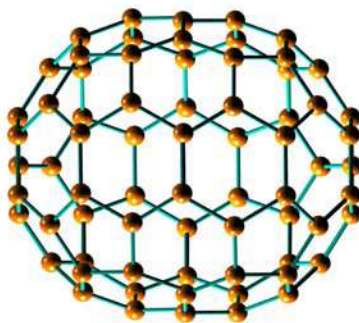


Рис. 5. Структура фуллерена  $\text{C}_{70}$



Дифрактограммы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [15] приведены на рисунке 6, а значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей в зависимости от угла отражения для фуллеренов представлены в таблице 1 [9-15].

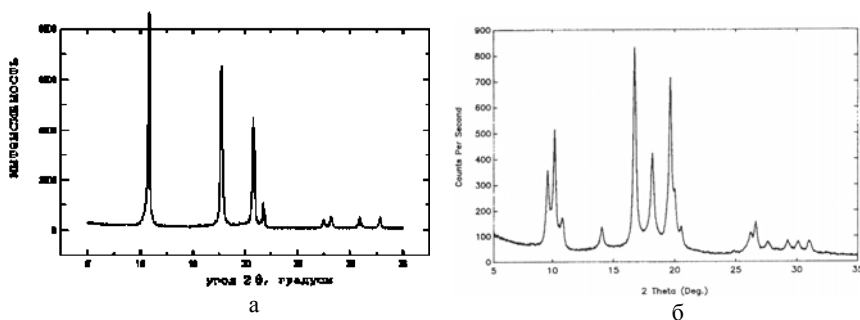


Рис. 6. Рентгенограмма порошка фуллерена  $C_{60}$  (а) (ГЦК,  $a=14,26 \text{ \AA}$ ) и  $C_{70}$  (б) (ГПУ,  $a = 10,03 \text{ \AA}$  и  $c = 16,435 \text{ \AA}$ ),  $CuK_{\alpha}$ -излучение [15]

Таблица 1

**Значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей в зависимости от угла отражения для фуллеренов разной кристаллической фазы [12, 13, 15]**

$C_{60}$ – орторомбическая фаза [15]			$C_{60}$ – кубическая фаза [13]			$C_{60}$ – гексагональная фаза [13]			$C_{70}$ – гексагональная фаза [12]		
2 $\theta$	d, Å	I/I <sub>i</sub>	2 $\theta$	d, Å	I/I <sub>i</sub>	2 $\theta$	d, Å	I/I <sub>i</sub>	2 $\theta$	d, Å	I/I <sub>i</sub>
11,6	7,63	2	12,76	6,94	6	10,16	8,7	35	9,6	9,21	61
14,18	6,25	61	14,62	6,06	10	10,82	8,18	100b	10,27	8,6	77
20,04	4,43	100	20,78	4,28	6	17,7	5,01	75	10,8	8,19	41
23,32	3,81	25	40,4	2,23	100	20,7	4,28	65	14,13	6,26	30
28,28	3,16	2				21,62	4,11	10	16,8	5,28	100
30,8	2,9	27				28,06	3,18	10	18,27	4,85	67
31,56	2,83	12				30,84	2,9	5	19,74	4,5	75
34,9	2,57	4				32,68	2,74	5			
42,4	2,14	39b									

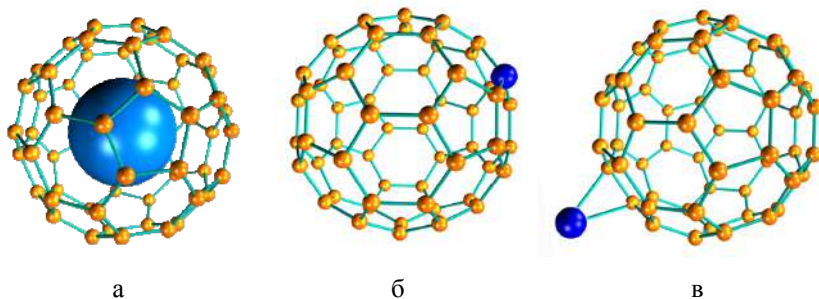
Структура всех остальных фуллеренов при  $n>70$  образуется путем добавления определенного числа атомов углерода, при этом каждая





молекула содержит 12 пятиугольников и различное число шестиугольников. Молекулы характеризуются еще более низкой симметрией и наличием изомеров. Суммарное количество фуллеренов с числом атомов углерода больше, чем 70, в смеси обычно не превышает 1-2%. Несмотря на большое разнообразие теоретически возможных изомеров высших фуллеренов (например, для  $C_{78}$  – пять изомеров, 24 – для  $C_{84}$ , 46 – для  $C_{90}$ ), большинство из них являются нестабильными и полимеризуются в процессе их выделения.

Существуют разновидности фуллереновых соединений: эндофуллерены, гетерофуллерены и экзофуллерены, приведенные на рисунке 7 [4].



**Рис. 7.** Структура молекул эндофуллерена (а), гетерофуллерена (б) и экзофуллерена (в)

Эндофуллерены  $M_m@C_n$  – молекулы фуллеренов, в которых  $m$  атомов других химических элементов (М) расположены внутри молекулы фуллерена ( $C_n$ ), где  $m \geq 1$  (рис. 7, а). Гетерофуллерены  $M_mC_{n-m}$  – молекулы фуллеренов, в которых  $m$  атомов углерода замещено на атомы других элементов (рис. 7, б). Экзофуллерены  $M_mC_n$  – молекулы фуллеренов, в которых  $m$  атомов других элементов присоединены к молекуле фуллерена снаружи (рис. 7, в). При получении экзофуллеренов, растворимых в воде, молекулы имеют более сложную структуру.

### 5.3 Свойства фуллеренов

*Растворимость фуллеренов.* Фуллерены обладают заметной растворимостью в широком классе органических растворителей. Такая особенность объясняется необычной структурой фуллеренов, обладающих повышенной химической активностью. Интерес исследования поведения фуллеренов в растворах объясняется тем, что фуллерены являются единственной растворимой формой углерода, что имеет как прикладное, так и фундаментальное значение. Уникальность фуллере-





нов проявляется также в том, что в растворах они образуют кластеры, состоящие из нескольких молекул. Взаимодействие растворителя с фуллеренами происходит за счет Ван-дер-Ваальсовых сил. При этом растворы фуллеренов начинают проявлять необычные оптические, термодинамические, кинетические и другие свойства [16]. Это проявляется в немонокотной температурной зависимости растворимости фуллеренов в некоторых растворах, и с повышением температуры растворимость, например фуллерена  $C_{60}$ , уменьшается. Однако надо отметить, что немонотонная температурная зависимость растворимости характерна только для фуллерена  $C_{60}$  и не наблюдается для других фуллеренов. Это характеризует сложный характер растворимости близких по структуре молекул и указывает на наличие нескольких различных конкурирующих механизмов растворимости фуллеренов, что, в свою очередь, отражается на форме температурной зависимости.

Растворы фуллеренов имеют также нелинейную концентрационную зависимость оптической восприимчивости, что можно использовать для блокирования света при достижении некоторого критического значения (как нелинейный оптический затвор для защиты оптических устройств от интенсивного оптического облучения).

Как известно, способ очистки фуллеренов от сажи и их разделения основан на использовании растворителей, что также является причиной повышенного интереса к поведению фуллеренов в растворах. Отделение фуллеренов от сажи основано на том обстоятельстве, что фуллерены, в отличие от других компонентов сажи, неплохо растворяются в органических и некоторых других растворителях (толуоле, бензоле, ксилоле,  $CS_2$  и других). Наиболее распространенная технология дальнейшего разделения фуллеренов различного сорта и их последующей очистки основана на идеях жидкостной хроматографии. Раствор фуллеренов пропускается под давлением через сорбент, обладающий существенно различными сорбционными свойствами по отношению к разным молекулам фуллеренов. Молекулы фуллеренов сорбируются на поверхности пористого сорбента, в качестве которого обычно используются активированный уголь, силикагель или оксид алюминия. Последующее пропускание чистого растворителя через сорбент, заполненный молекулами фуллеренов разного сорта, приводит к десорбции и растворению этих молекул. При этом в силу различия сорбционных способностей сорбента по отношению к молекулам фуллеренов разного сорта, а также в силу различий кинетики растворимости этих молекул десорбция молекул фуллеренов различной массы происходит последовательно, так что в каждый момент времени в заданной единице объема растворителя преобладают молекулы фуллерена определенного сорта. Эффективность



описанной выше технологии разделения и очистки фуллеренов определяется как свойствами сорбента, так и характером поведения молекул фуллерена в растворителе.

Другой широко распространенный метод разделения и очистки фуллеренов основан на явлении их кристаллизации в растворах. Выпаривание растворителя из раствора, содержащего фуллерены разного сорта при различной концентрации, приводит к преимущественной кристаллизации фуллеренов того сорта, концентрация которых максимальна и близка к насыщенной. Тем самым удастся получить кристаллы, состоящие преимущественно из молекул фуллеренов определенного сорта.

Очевидно, что для полной реализации всех возможностей описанных методов получения, разделения и очистки фуллеренов необходимо не только глубокое понимание особенностей их поведения в растворах, но и знание таких важных параметров, как растворимость, коэффициенты диффузии и термодиффузии и других параметров, характеризующих это поведение.

Как уже упоминалось, наиболее эффективный способ разделения фуллеренов основан на различиях сорбционной способности сорбентов по отношению к молекулам фуллеренов разного сорта, а также на различиях кинетики растворения этих молекул в ряде растворителей. В силу этих различий экстракция разных фуллеренов из сорбентов с помощью растворителя характеризуется различной эффективностью, причем при удачном выборе пары сорбент – растворитель время задержки экстракции одного типа молекул фуллерена по отношению к другому может исчисляться десятками минут. Принципы, лежащие в основе наиболее эффективных методов разделения и очистки фуллеренов, аналогичны тем, которые составляют основу жидкостной хроматографии.

Данные по растворимости фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в различных органических растворителях представлены в таблицах 2 и 3 [4, 16].

Как видно из таблиц 2 и 3, растворимость фуллеренов различного сорта ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ ) имеют один порядок величины, однако могут в несколько раз отличаться друг от друга. На этом различии основан один из эффективных методов разделения фуллеренов. Фуллерены практически не растворимы в полярных растворителях типа спиртов, в ацетоне, тетрагидрофуране и т.п. Они слабо растворимы в алканах (ациклических предельных углеводородах) нормального строения (пентан, гексан, декан и др.), причем с ростом числа атомов углерода растворимость в алканах возрастает. Наиболее высокой растворимостью фуллеренов характеризуются ароматические углеводороды и их производные, среди которых первые места занимают производные



нафталина. Как показывает анализ, фуллерены лучше всего растворяются в таких растворителях, для которых величина удельной энтальпии испарения, отнесенной к объему молекулы растворителя, близка к соответствующему значению для молекулы фуллерена (примерно 100 кал/см<sup>3</sup>) [16].

Таблица 2

**Растворимость фуллерена C<sub>60</sub> в различных растворителях [16]**

Растворитель	Растворимость, мг/мл
Изооктан	0,026
Н-пентан	0,005
Н-гексан	0,043
Октан	0,025
Диоксан	0,041
Декан	0,070
Декалин	4,6
Додекан	0,091
Тетрадекан	0,126
Циклогексан	0,036
Четыреххлористый углерод	0,32
Трихлорэтилен	1,4
Тетрахлорэтилен	1,2
1,1,2,2-тетрахлорэтилен	5,3
Метилен хлорид	0,245
Метанол	0,000
Этанол	0,001
Н-метил-2-пирролидин	0,89
Бензол	1,7
Толуол	2,8
Ксилолы	5,2
Мезитилен	1,5
Тетралин	16,0
Бромбензол	3,3
Анизол	5,6
Хлорбензол	7,0
1,2-дихлорбензол	27,0
1,2,4-трихлорбензол	8,5
1-метилнафталин	33,0
Диметилнафталины	36,0
1-фенилнафталин	50,0
6-хлорнафталин	51,0
Сероуглерод	7,9



**Растворимость фуллерена C<sub>70</sub> [16]**

Растворитель	Растворимость, мг/мл
Толуол	1,067
Бензол	1,302
1,2-диметилбензол	15,624
1,4-диметилбензол	3,982
1,3,5-триметилбензол	1,47
1,2-дихлорбензол	29,988
1,3-дихлорбензол	18,732
Н-пентан	0,002
Н-гексан	0,0126
Н-гептан	0,047
Н-октан	0,042
Н-декан	0,053
Додекан	0,101
Циклогексан	0,0798
Ацетон	0,002
Изопропанол	0,0021
Четыреххлористый углерод	0,118
Сероуглерод	15,288
Тетралин	12,264
Дихлорметан	0,0798
Вода	$1,344 \cdot 10^{-10}$

*Физические свойства.* В связи с высокой химической активностью высших фуллеренов и малым процентом их выхода в процессе синтеза фуллеренов их свойства в литературе освещены очень слабо. Более широко изучены и широко освещены свойства фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. Сродство к электрону у C<sub>60</sub> составляет 2,65 эВ, потенциал ионизации – 7,61 эВ, энергия связи на один атом углерода – 7 эВ, поляризуемость близка к 80 Å<sup>3</sup> [4]. Молекула может принимать до 12 электронов и отдавать один электрон, т.е. заряд на C<sub>60</sub> может меняться от +1 до -12. В конденсированном состоянии фуллерен представляет собой молекулярные кристаллы – фуллериты, в которых энергия связи между молекулами равна 1,86 эВ и осуществляется силами Ван-дер-Ваальса. Фуллериты обладают ориентационной разупорядоченностью, характеризующейся способностью молекул при тепловом движении менять относительную пространственную ориентацию в условиях кристаллического окружения, что характерно для низких энергетических барьеров между разными положениями молекул порядка 0,2-0,3 эВ [4]. Физические константы фуллерена C<sub>60</sub> приведены в таблице 4 [4].



Физические константы фуллерита C<sub>60</sub> [4]

Величина	Значение
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,72
Молекулярная плотность, см <sup>-3</sup>	$1,44 \cdot 10^{21}$
Изотермическая сжимаемость (300 К), м <sup>2</sup> ·Н <sup>-1</sup>	$6,9 \cdot 10^{-11}$
Объемный коэффициент термического расширения, К <sup>-1</sup>	$6,1 \cdot 10^{-5}$
Температура Дебая, К	185
Энтальпия сублимации (500-800 К), кДж·моль <sup>-1</sup>	167
Атомизация молекулы, кДж·моль <sup>-1</sup>	714
Энтальпия образования кДж·моль <sup>-1</sup> (для C <sub>70</sub> )	42,5 (40,3)

Давление насыщенного пара фуллеренов C<sub>60</sub> при комнатной температуре мало и принимает ощутимые значения в области температур 600-800 К. Температурная зависимость давления насыщенного пара в этой области температур хорошо описывается выражением Аррениуса [17]:

$$\log_{10} = (p/p_a) = -A/T + B,$$

где  $B = 11,582 \pm 0,126$ ,  $A = 9777 \pm 138$  К. При этом давление насыщенного пара в указанном температурном диапазоне изменяется примерно от  $10^{-5}$  до 0,2 Па. Энергия сублимации C<sub>60</sub> при  $T=700$  К составляет 1,9 эВ (43,3 ккал/моль). Более тяжелые фуллерены обладают меньшей летучестью. Например, для C<sub>70</sub> давление насыщенного пара над чистым материалом при  $T=800$  К составляет около 0,1 Па, а параметры в выражении Аррениуса равны  $B = 11,596 \pm 0,065$ ,  $A = 10219 \pm 78$  К. При нагревании фуллерен легко переходит в газовую фазу без разрушения молекул, при этом в атмосфере азота фуллерен C<sub>60</sub> начинает возгоняться при 837 К и достигает при 937-1037 К максимальной скорости. При давлении меньше атмосферного температура возгонки фуллерена C<sub>60</sub> понижается. Более низкая летучесть C<sub>70</sub> по сравнению с C<sub>60</sub> обусловлена не только более высокой массой молекулы, но и прежде всего, более высокой теплотой сублимации – 46 ккал/моль при  $T = 760$  К.

Молекулы фуллеренов, так же, как и алмаз, представляют собой метастабильную модификацию углерода. Энергия, необходимая для образования молекулы фуллерена C<sub>60</sub> из графита, составляет в расчете на один атом углерода 0,4 эВ, в то время как для алмаза этот параметр составляет 0,02 эВ [18]. Однако энергетический барьер, преодоление которого необходимо для подобного изменения структуры углерода, значительно выше указанных значений.



Высокая симметрия молекул фуллеренов и высокая энергия связи атомов углерода в них определяет их аномально высокую термическую стабильность. По расчетам, основанным на методах молекулярной динамики, молекула  $C_{60}$  теряет свою химическую структуру лишь при нагреве до температуры выше 3000 К [19]. Однако, согласно измерениям [20], молекула  $C_{60}$  сохраняет свою термическую стабильность при температурах до 1700 К, а константа скорости мономолекулярного распада в температурном диапазоне 1720-1970 К изменяется в пределах  $10\text{-}300\text{ с}^{-1}$ . Это соответствует значению энергии активации распада  $4,0 \pm 0,3$  эВ. При нагревании в присутствии кислорода, например на воздухе, фуллерен  $C_{60}$  начинает интенсивно окисляться уже при температуре 500 К, а повышение температуры до 700 К приводит к полному разрушению молекул с образованием аморфного углерода с выделением CO и CO<sub>2</sub>. При комнатной температуре окисление  $C_{60}$  происходит только при условиях облучения фотонами с энергией в диапазоне 0,5-1200 эВ [21].

Для сравнения с существующими модификациями углерода в таблице 5 приведены некоторые термодинамические величины для фуллерита  $C_{60}$  [4].

Таблица 5

**Термодинамические величины для различных модификаций углерода [4]**

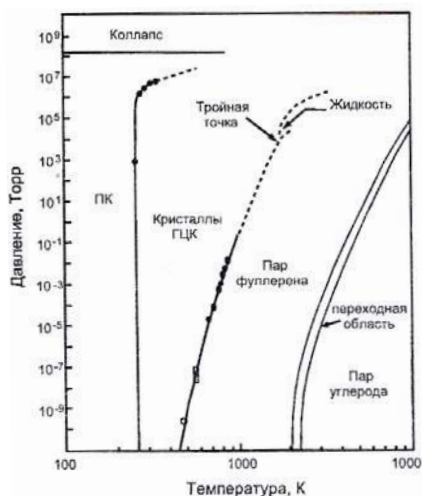
T = 298 К, P = 1 атм	H°, кДж/ моль	S°, Дж/ (моль·К)	G°, кДж/ моль	$\rho \times 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$V_m \times 10^4$ , м <sup>3</sup>	$\beta \times 10^{11}$ , Па <sup>-1</sup>
Графит	0	5,74	-1,71	2,26	$5,31 \times 10^{-2}$	2,98
Алмаз	1,85	2,36	1,15	3,52	$3,41 \times 10^{-2}$	0,226
Фуллерит	2355	456,9	2218,8	1,72	4,19	6,9

Фуллерит является стабильным веществом, что характеризуется его кинетической устойчивостью вплоть до температур 1000-1200 К. Поэтому можно говорить о фазовой диаграмме фуллерена как такового, а также о его участии в фазовых равновесиях, где в качестве одного из компонентов системы выступает не углерод, а химическое соединение, содержащее 60 атомов углерода ( $C_{60}$ ). Фазовая диаграмма  $C_{60}$  представлена на рисунке 8 [4].

Пунктирные линии указывают границы кинетической стабильности фуллерита, установленные опытным путем. Значения температуры, при которой обрывается сплошная линия, соответствует началу его деградации с образованием продуктов распада. При температурах ниже 1000 К и при давлениях до 9 ГПа наблюдается ряд фазовых превращений. Слева от узкой полосы пар фуллерена устойчив



относительно термической диссоциации на атомарный углерод, а справа – происходит его полная атомизация.



**Рис. 8.** Фазовая диаграмма фуллерена C<sub>60</sub>

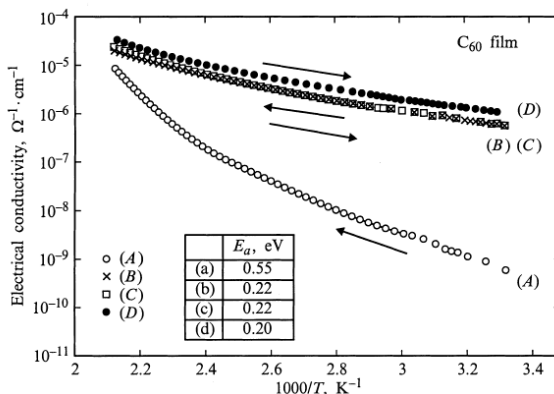
Твердые фуллерены (фуллериты) представляют собой полупроводники n-типа, значения активационных энергий которых существенно ниже значений половины запрещенной зоны и достигают их лишь при высоких температурах, а при взаимодействии с кислородом проводимость падает на несколько порядков [22]. Ширина запрещенной зоны для фуллерита C<sub>60</sub> составляет 1,5-1,95 эВ, а для C<sub>70</sub> – 1,91 эВ. Проводимость кристаллического материала выше, чем аморфного.

На рисунке 9 представлены температурные зависимости электропроводности пленки C<sub>60</sub> [23, 24].

Для поликристаллических пленок значения энергии активации и темновой проводимости при комнатной температуре составляет, соответственно, 0,3-0,6 эВ и 10<sup>-6</sup>-10<sup>-8</sup> (Ом·см)<sup>-1</sup>, а для аморфных пленок эти значения лежат в интервале 0,5-1,1 эВ и 10<sup>-7</sup>-10<sup>-14</sup> (Ом·см)<sup>-1</sup> [23]. При комнатной температуре полевая подвижность и концентрация носителей заряда определены как 4,8·10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/(В·с) и 5,6·10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>, соответственно [25], более высокое значение 8·10<sup>-2</sup> см<sup>2</sup>/(В·с) получено в работе [26]. Подвижность зарядов на границе раздела фуллерен-диэлектрик оценивается как 2·10<sup>-3</sup> см<sup>2</sup>/(В·с), причем значения сильно изменяются от образца к образцу [27]. Высокочастотная диэлектри-



ческая проницаемость, измеренная в диапазоне частот  $10\text{-}10^6$  Гц при температурах 10-750 К, для  $C_{60}$  равна 2,6 и для  $C_{70}$  – 4,6 [28].



**Рис. 9.** Температурные зависимости электропроводности пленки  $C_{60}$ : кривые А и С получены при увеличении температуры и соответствуют 1 и 3 измерениям; кривые В и D относятся ко 2 и 4 измерениям и сняты при понижении температуры после отжига при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 и 6 ч, соответственно [24]

Легирование пленок  $C_{60}$  металлическими примесями (In, Sb) существенно повышает проводимость при сохранении полупроводникового характера, энергия активации лежит в пределах 0,1-0,17 эВ. Изменения проводимости объясняются повышением как концентрации носителей, так и подвижности [29-30].

#### 5.4 Области применения фуллеренов

Уникальность структуры фуллеренов определяет их необычные физические и химические свойства, имеющие большие перспективы для практического использования. 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. Специфическая объемная структура молекул фуллеренов делает возможным получение неизвестного ранее класса гетероатомных соединений – допированных фуллеренов, и эти соединения положили начало целому направлению в химической (биохимической) науке. После открытия фуллеренов было много предложений по практическому их использованию: создание фотоприемников и оптоэлектронных устройств,





катализаторов роста алмазных и алмазоподобных пленок, сверхпроводящих материалов, в качестве красителей для копировальных аппаратов, ракетного топлива, в медицине и фармакологии, для синтеза новых композитных материалов. Но в дальнейшем стало ясно, что не все идеи могут быть реализованы из-за дороговизны и невыгодности с экономической точки зрения по сравнению с существующими аналогами.

В настоящее время акцент делается на применении модифицированных фуллеренов, т.е. фуллеренов с различными функциональными группами, для создания новых материалов [4]. Приведем наиболее перспективные области применения фуллеренов и их производных, некоторые из которых получили практическое воплощение. Наибольшее число патентов за рубежом посвящено применению фуллеренов в полупроводниковой технике и нанoeлектронике в качестве фотодиодов, транзисторов и солнечных батарей. Фуллерен  $C_{60}$ , обладая высокой электроотрицательностью, легко образует комплексы с переносом заряда, где выступает акцептором электронов. В диодах, состоящих из фуллерена в качестве акцептора, ковалентно связанного с фотоактивным донором, под действием света происходит фотоиндуцированный электронный переход. Высокая эффективность светопоглощения и разделения зарядов является фундаментальным принципом работы солнечных батарей. В ближайшем будущем это свойство фуллеренов может быть использовано при создании фотопреобразователей энергии, а также и других устройств, использующих фотопроводимость. Наиболее перспективными для создания материалов с высокой фотопроводимостью могут быть как композиты  $C_{60}$  — проводящий полимер, так и донорно-акцепторные комплексы фуллеренов с органическими донорами, в которых возможно разделение зарядов со значительным временем жизни [31]. На основе соединения фуллеропирролидин-фталацианин была изготовлена солнечная батарея, в которой при облучении мощностью  $80 \text{ мВт/см}^2$  зарегистрировано напряжение  $0,32 \text{ В}$  и плотность тока  $0,2 \text{ мА/см}^2$  [32]. Время жизни комплекса с разделенными зарядами составило  $2 \text{ мс}$ , что существенно выше, чем в растворах.

Применение фуллеренов для выращивания алмазных пленок также оказалось перспективным. В процессе разрушения под действием микроволнового излучения молекулы  $C_{60}$  образуют углеродные пары  $C-S$ . Осаждаясь на поверхности  $SiO_2$ , они образуют микрокристаллы алмаза, образующие гладкие алмазные пленки. Их применяют в качестве материала, повышающего износостойкость движущихся частей машин и механизмов.

Имеются разработки по применению фуллеренов и их эндоэдральных производных, включающих внутри каркаса атомы с полупроводящим



спином, например водород или фосфор, в качестве деталей квантовых компьютеров [33].

Необычные оптические свойства растворов, полимеров, жидких кристаллов и стеклянных матриц, содержащих фуллерены, позволяют использовать их в качестве оптических ограничителей излучения [34]. Растворы фуллеренов характеризуются нелинейными оптическими свойствами, что проявляется, в частности, в резком снижении прозрачности раствора при превышении интенсивности оптического излучения некоторого критического значения. На этом свойстве основано создание оптического затвора для защиты оборудования и аппаратуры от интенсивного лазерного излучения или приборов ночного видения от любой резкой вспышки в ночное время, а также для защиты органов зрения персонала, работающего с лазерной техникой. Полимеры на основе фуллеренов могут быть значительно устойчивее обычных полимеров. Фторированные фуллерены фирма «Дюпон» предполагает использовать для создания фторполимеров, в частности для модифицирования известного политетрафторэтилена (тефлон). Функционализированные фуллерены могут использоваться в производстве гибких фотодиодов, солнечных батарей и полимерных стекол с защитными функциями.

Фуллерены в кристаллах характеризуются относительно невысокими энергиями связи, поэтому в таких кристаллах уже при комнатной температуре наблюдаются фазовые переходы. Кристаллы  $C_{60}$ , легированные атомами щелочных металлов, обладают металлической проводимостью и переходят в сверхпроводящее состояние при температурах 19-33 К в зависимости от типа щелочного металла [35-36]. Это может найти применение в новых типах сверхпроводников, органических ферромагнетиках, биологически активных веществах и оказать существенное влияние на электронику, оптику и электромагнетизм. Рассматривается возможность использования эндоэдральных фуллеренов в качестве утилизаторов радиоактивных элементов. С использованием эндо- и гетерофуллеренов можно получать пленки, поглощающие и излучающие электромагнитные поля, малогабаритные датчики нейтронов.

Перспективно применение лазеров с использованием фуллеренов для передачи энергии. Фуллерен является сенсibilизатором перехода кислорода в синглетное состояние. Это свойство было использовано при создании фуллерен-кислород-йодного лазера с солнечной накачкой [37]. Лазер имеет преимущества по сравнению с фотодиссоционными и химическими кислород-йодными лазерами: высокий удельный энергоъем (КПД – 30-40%), возможность использования солнечного света для накачки, замкнутый цикл, возможность работы в импульсно-периодическом режиме.



Применение фуллеренов перспективно в качестве антифрикционных покрытий, твердых смазок и присадок к смазочным маслам. Эксперименты показали: введение фуллеренсодержащих присадок к жидким маслам и консистентным смазкам, нанесение фуллереновых покрытий способны значительно улучшить параметры трения и износа деталей и механизмов, в отдельных случаях – многократно. Это делает их применение перспективным для широкого круга машин и промышленного оборудования [38]. Небольшой весовой процент требующихся добавок и достаточно хороший во многих случаях результат, который проявляется даже при применении лишь фуллереновой сажи, позволяют рассчитывать на реальный внедренческий эффект. Материалы с улучшенными трибологическими свойствами получают также путем введения в полимерное связующее полиэдральной многослойной углеродной наноструктуры фуллероидного типа и высокотемпературного прессования смесей порошков железа или кобальта и фуллеритов [39]. Во втором случае, благодаря формированию сверхтвердых углеродных частиц в металлической матрице, износостойкость получаемых композитов намного выше, чем высоколегированных инструментальных сталей. Композиты универсальны: могут использоваться в самых разнообразных условиях трения.

Одним из примеров применения фуллеренов в аналитической химии является модифицирование сорбента фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [4]. На силикагеле, модифицированном  $C_{60}$  или  $C_{70}$ , значительно увеличивается эффективность разделения полиароматических углеводородов, а чистый  $C_{60}$  используется для разделения полиароматики и алкилбензолов.

Фуллереновые структуры являются перспективными катализаторами разнообразных превращений и обеспечивают высокую селективность [40]. Дегидрирующая активность фуллереновых катализаторов по отношению к алканам, в том числе к метану, проявляемая в диапазоне высоких температур, позволяет рассматривать фуллереновые катализаторы как функциональные аналоги благородных металлов.

Фуллерены способны присоединять к себе большое количество свободных электронов, поэтому они являются сильными окислителями и образуют множество новых химических соединений. Возможности применения фуллеренов в фармакологии, пожалуй, наиболее многочисленны. В настоящее время разрабатываются на основе фуллеренов противовирусные и нейротропные препараты, адсорбенты для гемосорбции, а также методы лечения с их использованием. Создана серия производных фуллерена  $C_{60}$  с ярко выраженными мембрано-



тропными, антиоксидантными, антивирусными и иммуномодулирующими свойствами, в том числе для ингибирования ВИЧ и цитомегаловирусной инфекции [41-49]. Органические производные фуллеренов имеют потенциально широкие области применения в биологии, в частности для фоторасщепления ДНК, ингибирования протеазы СПИДа, нейропротективного действия и апоптоза (естественная смерть клетки). Планируется их применение для лечения болезней Альцгеймера и Паркинсона, паралича, атеросклероза. Перспективны, в частности, соединения с привитыми к фуллеренам аминокислотами. Фуллерены могут использоваться для модифицирования белков. По своему диаметру молекула  $C_{60}$  близка к стероидным гормонам или белковым альфа-спиралям, поэтому производные фуллерена являются идеальными лигандами энзимов и рецепторов. Фуллерен  $C_{60}$  проявил себя как хороший антиоксидант, который в 10–100 раз более эффективен, чем витамин Е. Окислительное поражение свободными радикалами относится к главным факторам, вызывающим гибель клеток и заболевания органов, является причиной многих болезней (дегенерация центральной нервной системы, диабет, атеросклероз, ишемическая болезнь сердца) и физического старения организма. Свободные радикалы возникают в процессе нормального поглощения кислорода и за счет цепных реакций могут нарушать химические связи в десятках и сотнях энзимов, клеточных мембранах, молекулах ДНК. Здоровый организм вырабатывает эндогенные антиоксиданты – энзимы (дисмутаза, каталаза) и небольшие молекулы (глутатион, витамины С и Е), которые дезактивируют свободные радикалы. Однако с возрастом и при некоторых заболеваниях концентрация антиоксидантов, вырабатываемых организмом, снижается. Фуллерен  $C_{60}$  уникален тем, что содержит 30 конъюгированных двойных связей, каждая из которых способна нейтрализовать свободные радикалы, причем делает это с очень высокой скоростью. При взаимодействии свободных радикалов с  $C_{60}$  образуются очень прочные соединения. Предполагается, что это взаимодействие носит каталитический характер. Попадая в организм, молекулы фуллеренов накапливаются в клеточных митохондриях, где при заболеваниях создается наибольшая концентрация свободных радикалов. Эффективными антиоксидантами *in vivo* (в живом организме) и *in vitro* (в искусственных средах) проявили себя фуллереновые производные трималоновой кислоты.

Водорастворимые производные  $C_{60}$  оказывают цитотоксическое действие на раковые клетки [50-53] и обладают противоопухолевой активностью [54]. Некоторые соединения  $C_{60}$  предотвращают гибель нейронов, действуя как ловушки радикалов  $NO$ , избыточно



продуцирующихся при нейродегенеративных заболеваниях [55-56]. Другие убивают различные виды бактерий и грибов, часто резистивных к другим антибактериальным средствам [57-58]. Водорастворимые производные  $C_{60}$ , производящие малые количества активного кислорода, могут оказаться полезным лекарством при болезни хрящевых тканей [59]. Получен водорастворимый комплекс фуллерена  $C_{60}$  с поливинилпирролидоном, обладающий высокой активностью против вирусов гриппа А и В. Фуллерены охотно связывают реактивные формы кислорода (свободные радикалы кислорода, пероксиды и гидроксилы), возникающие в ткани организма под действием радиационного облучения, не позволяя им разрушать клеточные структуры.

Наличие в производных фуллеренов слабой полосы поглощения в области 700 нм делает возможным использование таких соединений для фотодинамической терапии благодаря более эффективному проникновению через ткани света с большей длиной волны [60-62]. Предлагается воспользоваться способностью фуллеренов поглощать УФ-излучение и изготавливать на их основе солнцезащитный крем.

Помимо перечисленных выше разнообразных биологических свойств фуллереновых производных, перспективность применения обусловлена также их достаточно низкой токсичностью [52, 63] и эффективностью воздействия даже при введении в малых количествах [64]. Первоначально предполагалось, что фуллерены могут наносить здоровью определенный вред [65]. Однако исследования показали, что фуллерены не канцерогенны [41]. При попадании в организм перорально в виде водорастворимых форм они не впитываются, а при внутривенном введении – быстро распространяются по различным тканям организма. Накапливаются фуллереновые соединения в печени и почках, а через некоторое время выводятся [41]. Более того, имеется информация о том, что чистый  $C_{60}$  защищает печень от токсических повреждений [66]. Токсичность водорастворимых соединений на основе фуллеренов намного ниже, чем у большинства используемых лекарственных средств [67-69], что дает потенциальную возможность медицинского применения препаратов на основе фуллеренов. Как видно, водорастворимые соединения фуллеренов имеют большие перспективы практического применения в медицине, однако ни одно из них пока не применяется в фармацевтике, так как должны пройти годы, прежде чем будут получены рекомендации на изготовление медицинских препаратов для людей.

Другое потенциальное направление использования производных фуллерена – применение их в качестве материалов для нелинейной оптики – для создания оптических волоконных телекоммуникаций, в которых не требуется превращения оптического сигнала в электри-



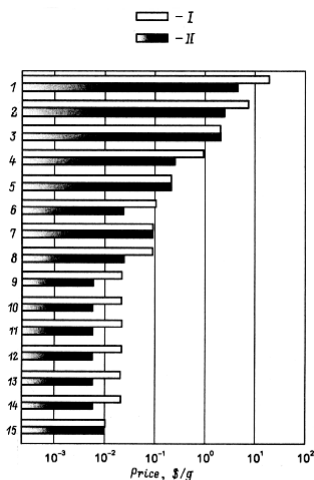
ческий, и наоборот [70-72]. В последнее время все больше внимания уделяется использованию в качестве таких материалов различных органических молекул, образованных донорным и акцепторным фрагментами, соединенными между собой мостиком из ненасыщенных связей. Фуллереновое ядро – мощный акцептор электронов, поэтому его производные могут иметь высокую гиперполяризуемость – основной фактор, характеризующий нелинейные оптические свойства молекулы. Другой способ получения соединений с нелинейными оптическими свойствами на основе фуллерена – включение производных фуллерена в полимерный носитель.

Эндофуллерены (содержащие, например, 3He или 129Xe) могут использоваться как метки для исследования биологических процессов в живом теле методом ЯМР-спектроскопии [73]. Эндоэдрические фуллерены, содержащие Gd (например, водорастворимые полигидроксилированные  $Gd@C_{82}$  или  $Gd@C_{60}$ , а также  $Gd@C_{60}[C(COONa)_2]_{10}$ ) также перспективны для магниторезонансных исследований человеческого тела. Уникальность иона  $Gd^{3+}$  состоит в том, что у него 7 неспаренных электронов. Хелаты с ионом  $Gd^{3+}$  и диэтилтетраминпентауксусной кислотой имеют коммерческое название «магневист» и уже применяются в медицинской практике. При введении внутрь соединение усиливает сигналы протонов воды и позволяет получать более контрастные изображения внутренних органов.

Перечень возможного применения фуллеренов на этом не заканчивается. Вообще фуллерены следует рассматривать как особый универсальный объект для широкого круга прикладных разработок. Несмотря на то, что за последние годы предложено множество способов практического использования фуллеренов и их производных, широкомасштабного применения на сегодняшний день они не нашли. Одной из причин является сравнительно высокая стоимость материала, которая по данным фирм производителей «НеоТекПродакт» (г. Санкт-Петербург), «Materials & Electrochemical Research» («MER», USA) и «SES Research Company» (USA) составляет:  $C_{60}$  чистотой 99,5% – 30-45, а чистотой 99,9% – 60-75 долл/г, что объясняется низкой эффективностью синтеза и сложностью процесса очистки [74-77]. Другая причина – это то, что практическое применение фуллеренов переходит в междисциплинарную область и требует совместных исследований в областях химии, физики, электроники, биологии и медицины.

Для успешного применения и конкурентности фуллеренов в различных производственных отраслях необходимо достигнуть определенного уровня их стоимости. На рисунке 10 приведен известный график стоимости фуллеренов для их конкурентоспособности в различных отраслях мировой экономики [78].





**Рис. 10.** Цена существующих продуктов и материалов в некоторых потенциальных областях применения фуллеренов (I) и максимальная цена фуллеренов, при которой они становятся конкурентоспособными в той или иной области (II): 1 – фармацевтика, 2 – алмазы, 3 – катализаторы, 4 – нелинейные поглотители, 5 – оптические материалы, 6 – покрытия для электроники, 7 – углеродные нити, 8 – композиты, 9 – антифрикционные добавки, 10 – компоненты для резины, 11 – моющие добавки, 12 – красители, 13 – пластификаторы, 14 – полимеры высокого качества, 15 – адсорбенты [78]

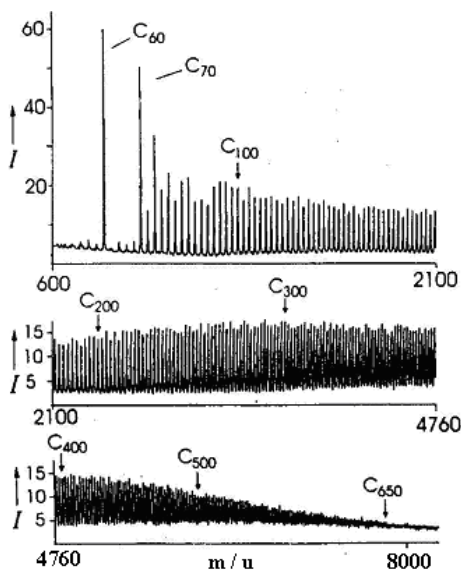
Подсчитано, что широкое применение фуллеренов в полимерах для электроники станет возможным, если цена фуллеренов или их производных упадет до 100 долларов США, в фармацевтике – до 10, в косметике – до 1, а в композитах – до 0,3 доллара США за грамм [73]. Известно, что в препаративных количествах (порядка грамма в час на одну установку) фуллерены получают в сотнях лабораторий мира и, в принципе, нарастить их объем производства можно простым путем: увеличением на предприятии количества таких установок. Например, для производства нескольких килограммов фуллеренов в час надо иметь «всего-навсего» тысячу дуговых установок Крэчмера. Очевидно, что таким экстенсивным методом существенно снизить стоимость фуллеренов не удастся. Поэтому для решения этой задачи в мире ведутся разработки интенсивных методов получения фуллеренов, основанных на существенном увеличении производительности единичной установки. Именно таким путем можно сконцентрировать материальные, энергетические и другие ресурсы и уменьшить их



расход на единицу производимой массы фуллеренов. Такой подход является общепринятым в сфере многотоннажного производства.

### 5.5 Методы идентификации фуллеренов

Одним из наиболее распространенных и достоверных методов идентификации фуллеренов является спектральный анализ. Этот способ служит источником наиболее полной и достоверной информации о структуре и других отличительных особенностях рассматриваемого класса соединений. Наиболее часто для исследования используют времяпролетные масс-спектрометры с лазерной ионизацией анализируемого вещества. Характерный масс-спектр образующихся в пламени положительно заряженных ионов фуллеренов в ацетилен-кислородном пламени представлен на рисунке 11 [79].



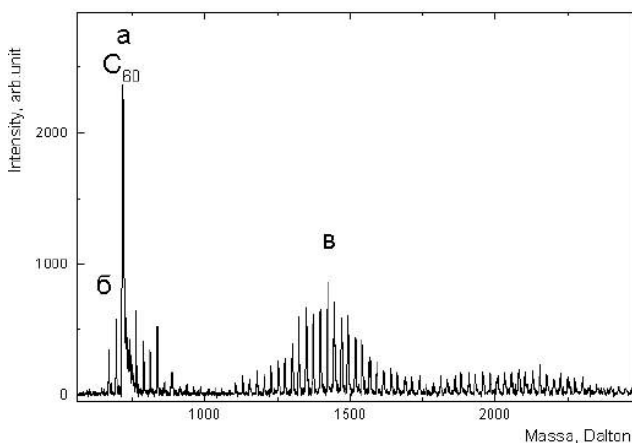
**Рис. 11.** Масс-спектр положительных ионов фуллеренов в сажеобразующем ацетилен-кислородном пламени [79]

Появляются сигналы вплоть до  $C_{650}^+$  с уменьшающейся интенсивностью, начиная от  $C_{100}^+$ . Наличие постоянной интенсивности для очень больших фуллеренов указывает на то, что они являются полыми структурами, а не многослойными молекулами (луковичными



структурами). Если бы это было не так, то можно было бы ожидать отсутствие непрерывности в развитии интенсивности, например в начале нового слоя [79].

На рисунке 12 приведен типичный вид масс-спектра ионов одного из образцов фуллерена  $C_{60}$  [80]. При этом образец располагался на расстоянии 5 мм от оси масс-спектрометра, а время задержки  $T_{\text{зад}}$  между импульсом лазерного воздействия и моментом регистрации составляло 10 мкс. В приведенном спектре условно можно выделить три группы ионов: а – материнские ионы, соответствующие массе  $C_{60}$  (720 а.е.м.); б – фрагментные ионы, образовавшиеся из материнских ионов  $C_{60}$  и имеющие массы, соответствующие  $C_{58}$  (696 а.е.м.),  $C_{56}$  (672 а.е.м.),  $C_{54}$  (648 а.е.м.) и т.д, а также в ассоциативные (кластерные) ионы, образовавшиеся в процессе кластеризации материнских ионов  $C_{60}$  и фрагментных ионов с соответствующими массами.

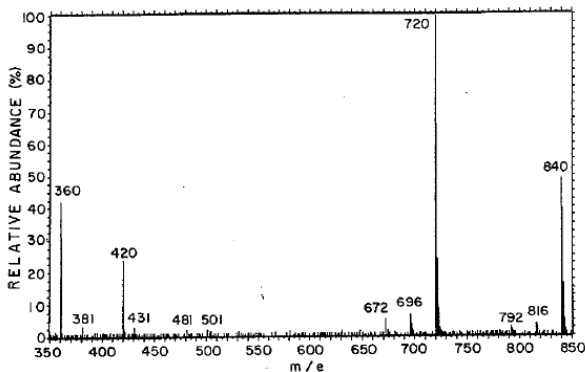


**Рис. 12.** Масс-спектр порошка  $C_{60}$  [80]

Отметим характерную особенность, присущую только молекулам фуллерена, фрагментные и кластерные ионные образования отличаются друг от друга на величину  $C_2$ , что говорит о специфике как процессов фрагментации, так и строения этой молекулы.

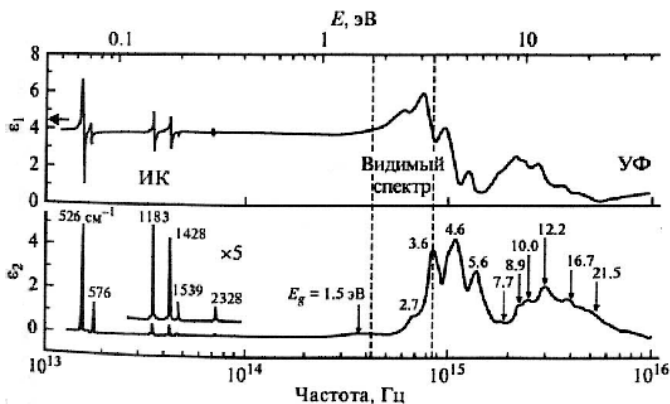
Масс-спектр экстракта фуллеренсодержащей сажи, полученной при горении бензол-кислородной смеси, представлен на рисунке 13 [81]. Кроме фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , в масс-спектре присутствуют молекулы ПЦАУ.





**Рис. 13.** Масс-спектр экстракта сажи, полученной в бензол-кислородном пламени [81]

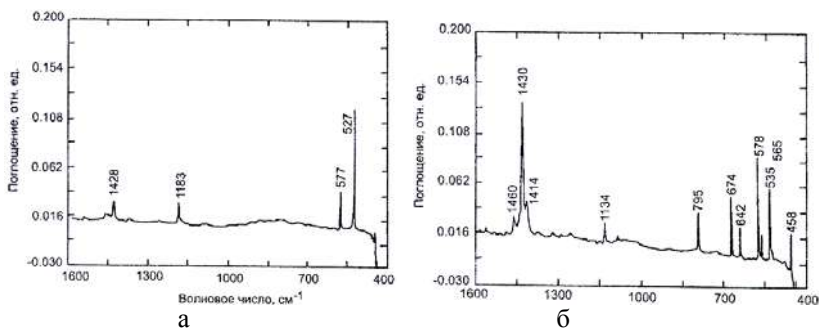
Подробно изучен спектр оптического поглощения фуллерена  $C_{60}$  в твердом состоянии. В общих чертах оптические свойства фуллеренов  $C_{60}$  представлены на рисунке 14 [23].



**Рис. 14.** Общий спектр оптического поглощения фуллерена  $C_{60}$  в твердом состоянии [23]

Бедный спектр инфракрасного поглощения молекул  $C_{60}$  указывает на высокую симметрию и служит доказательством их структуры. В ИК-спектре поглощения молекул  $C_{60}$  выделяются четыре сильные линии поглощения с центрами при энергиях 1429, 1183, 577 и 528  $cm^{-1}$  и шириной, изменяющейся в диапазоне 3-10  $cm^{-1}$ , а для молекул

фуллеренов  $C_{70}$  – их одиннадцать (рис. 15) [82]. Чем ниже симметрия фуллерена, тем больше частот поглощения. Если фуллерен  $C_{60}$  состоит из изотопа  $^{13}C$ , линии поглощения смещаются в красную область.



**Рис. 15.** ИК-спектры пленок фуллеренов  $C_{60}$  (а) и  $C_{70}$  (б) на подложке из KBr [82]

Спектры видимой и УФ-областей содержат пики, соответствующие разрешенным оптическим переходам, а также экситонам. Коллективные возбуждения приводят к существованию двух типов плазмонов:  $\pi$  и  $\pi$ + $\sigma$ , соответствующих возбуждениям  $\pi$ -электронов или всей электронной системы в целом. Спектры комбинационного рассеяния молекулы  $C_{60}$  содержат две «дыхательные»  $A_g$ -моды, соответствующие симметричным колебаниям всей молекулы ( $497\text{ см}^{-1}$ ) и пентагонов ( $1469\text{ см}^{-1}$ ), и восемь  $H_g$ -мод, приведенных в табл. 6 [23]. Высокая симметрия кластера  $C_{60}$  проявляется также в спектре комбинационного рассеяния этих молекул.

Таблице 6

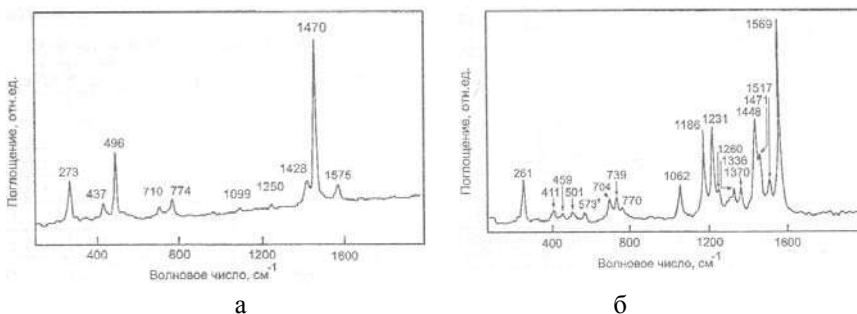
**Частоты колебаний, наблюдаемых в молекуле  $C_{60}$  [23]**

Мода	ИК-спектр, $\text{см}^{-1}$	КР-спектр, $\text{см}^{-1}$
$H_g$		273
$H_g$		437
$A_g$		496
$F_{1u}$	527	
$F_{1u}$	577	
$H_g$		710
$H_g$		774
$H_g$		1099
$F_{1u}$	1183	



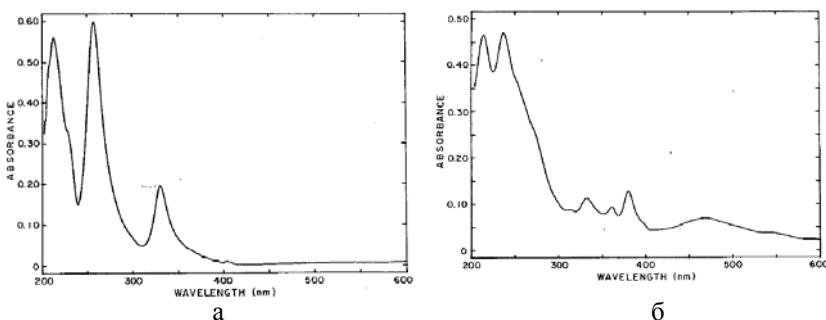
$H_g$		1250
$H_g$		1428
$F_{lu}$	1428	
$A_g$		1470
$H_g$		1575

Спектры комбинационного рассеяния молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  представлены на рисунке 16 [10].



**Рис. 16.** КР-спектры пленок фуллеренов  $C_{60}$  (а) и  $C_{70}$  (б) на подложке из супрасила [10]

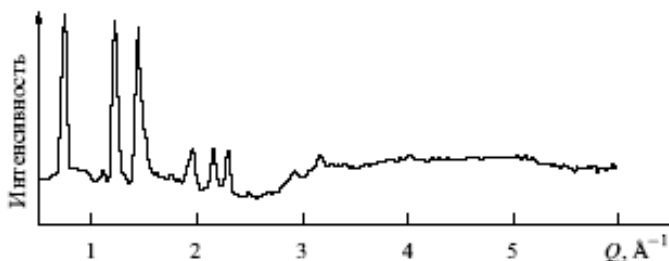
В спектрах поглощения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в ультрафиолетовой области наблюдаются интенсивные полосы в диапазоне 200-400 нм (рис. 17) [81].



**Рис. 17.** УФ-спектры фуллеренов  $C_{60}$  (а) и  $C_{70}$  (б) [81]

Идентификации фуллеренов рентгеноструктурным методом дает типичную рентгенограмму, количество и интенсивность пиков на которой зависит от структурной упаковки фуллерита (рис. 18) [83].

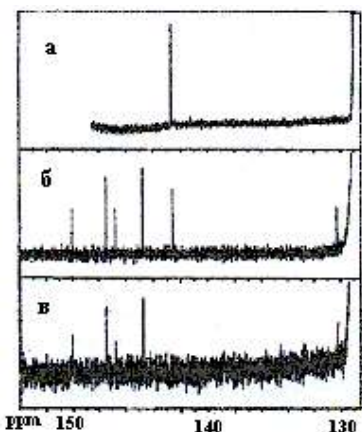




**Рис. 18.** Рентгеновские структурные данные фуллерена  $C_{60}$  ( $Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ , где  $2\theta$  – угол рассеяния рентгеновского излучения с длиной волны  $\lambda$ ) [83]

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  кристаллического фуллерена  $C_{60}$  при комнатной температуре наблюдается узкий синглет при 142.68 м. д. как в растворе, так и в кристалле (рис. 19) [84, 85].

Это обусловлено быстрым вращением молекулы  $C_{60}$  и изотропным усреднением сигнала. При снижении температуры вращение молекул фуллерена замедляется и наблюдается уширение сигнала [86]. Наблюдаемые фазовые переходы в фуллерене при 225 К и 90 К приводят к скачкообразному изменению ширины линии. Образование молекулярных комплексов не изменяет положение сигнала ЯМР  $^{13}\text{C}$  фуллерена [87, 88].



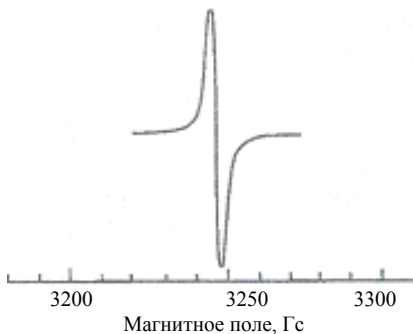
**Рис. 19.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры фуллеренов в бензоле:  $C_{60}$  (а); смесь фуллеренов (б), где интенсивность пика  $C_{60}$  значительно уменьшена;  $C_{70}$  (в) [84].

При образовании анионов фуллерена  $C_{60}^{n-}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) наблюдается сдвиг сигнала ЯМР  $^{13}\text{C}$  в сторону более слабых магнитных полей, что может быть связано с парамагнитными состояниями этих анионов [89, 90]. Однако соли, содержащие анионы  $C_{60}^{-}$  и  $C_{60}^{2-}$ , имеют близкие значения химических сдвигов сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (187 и 183 м. д., соответственно), хотя сильно различаются по величине магнитной восприимчивости. В диамагнитном состоянии аниона  $C_{60}^{6-}$  также наблюдается сдвиг сигнала ЯМР  $^{13}\text{C}$  до 156 м. д.

В спектре фуллерена  $C_{70}$  присутствует уже пять линий: 150.07, 147.52, 146.82, 144.77 и 130.28 м. д. (рис. 19, в).

При исследовании ЭПР-спектров порошкообразного фуллерита  $C_{60}$  в спектре присутствует сигнал ЭПР, состоящий из симметричной одиночной линии с  $g$ -фактором  $g = 2,0023 \pm 0,0005$  (рис. 20) [90].

Ширина линии  $\Delta H = 1,0 \div 2,0$  Гс, число парамагнитных центров  $N = 5 \cdot 10^{14} \div 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [15]. Наблюдаемый сигнал ЭПР обусловлен собственными дефектами, локализованными в приповерхностном слое отдельных частиц в порошке фуллерита, поэтому в спектре раствора фуллеренов сигнал не наблюдается. В монокристаллах  $C_{60}$  почти нет сигнала ЭПР, но при выдержке на воздухе нарушается поверхностный слой и получается легкий кокон – дефектный слой.



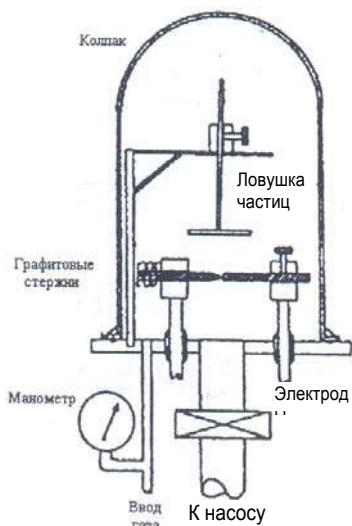
**Рис. 20.** ЭПР-спектр фуллеренов  $C_{60}$  в твердом виде, полученный при комнатной температуре [90]

## 5.6 Методы получения фуллеренов

Методы получения фуллеренов достаточно разнообразны и, в частности, включают дуговой разряд в атмосфере инертного газа с применением графитовых электродов [92], лазерное испарение графитовой поверхности [93], лазерный пиролиз углеводородов [94], горение алифатических и ароматических углеводородов при больших коэффициентах избытка топлива [94, 81], пиролиз углеводородов в дуговом плазмоструйном реакторе атмосферного давления [96]. Анализ методов получения фуллеренов в промышленных масштабах показал, что не все они пригодны для промышленного производства в связи с большими энергозатратами и малой производительностью [97, 98-100]. Однако за последнее время все они в той или иной мере, получили дальнейшее развитие.

В настоящее время преимущественным способом промышленного получения фуллеренов является *дуговой способ испарения графита*, предложенный В. Крчмером в 1990 году [8, 6]. Графит возгоняется и десублимируется в потоке инертного газа (преимущественно – гелия) электрической дугой, горящей между графитовыми стержнями. Схема одной из первых дуговых установок показана на рисунке 21 [6].





**Рис. 21.** Схема дуговой установки Крэчмера [6]

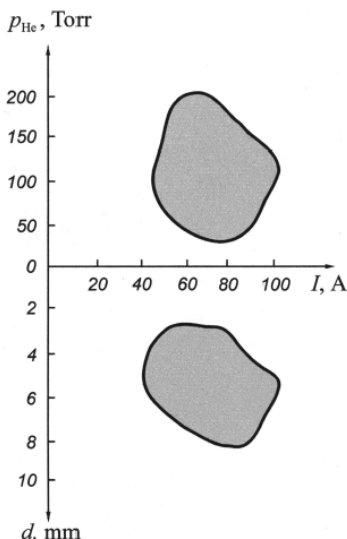
испаряющегося углеродного материала, что с учетом расходов на очистку приводит к сильному удорожанию фуллеренов. Оптимизация дугового способа производства заключается в достижении определенного соотношения между концентрацией углерода, температурой газа и скоростью потока, вытекающего из межэлектродного промежутка. Однако в дуге получить такое оптимальное соотношение практически невозможно, так как при изменении тока дуги меняются все три параметра одновременно. Наиболее полные исследования проведены в работах [102-104], где были получены зависимости скорости эрозии графитового анода, скорости роста углеродного образования на катоде и содержания фуллеренов в углеродной саже от тока дуги, рода и давления газа, величины межэлектродного промежутка. Для графитового анода диаметром 6 мм максимальные значения выхода фуллеренов 10–15% получаются при токе 80 А, давлении гелия 100 Торр и промежутке между электродами 3–5 мм. С уменьшением и увеличением тока и давления при оптимальном межэлектродном расстоянии наблюдается спад выхода фуллеренов (рис. 22) [98].

Поскольку определяющим параметром является не величина тока, а его плотность, изменение геометрии анода меняет оптимальную для

Пространство под стеклянным колпаком предварительно вакууммировалось, а потом заполнялось гелием. Между графитовыми стержнями при подаче электрического тока зажигалась электрическая дуга с температурой 2500-3000°С. Углеродная сажа с молекулами фуллеренов оседала на холодных стенках колпака и на ловушке (рис. 21). Выход фуллеренов составляет 10-15% из 30-40% образующейся сажи [98, 99, 101]. Остальная часть высаживается на катоде и образует крупные куски спекшегося углеродного материала, не содержащего фуллерены. В настоящее время эта часть углеродного материала, а также сажа, оставшаяся после экстракции, являются отходами фуллеренового производства. Фактически на образование фуллеренов идет примерно 3-4%

образования фуллеренов величину тока. Большое значение имеет также давление в реакционной камере.

В работе [103] проведено исследование влияния тока разряда, давления и межэлектродного расстояния на выход фуллеренов при дуговом методе на модифицированной установке, приведенной на рисунке 23.

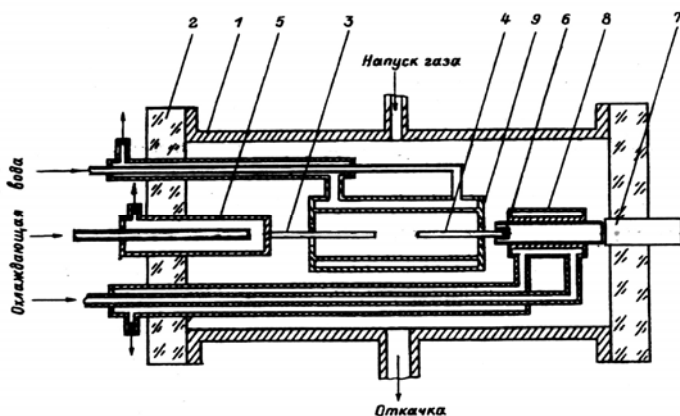


**Рис. 22.** Область внешних параметров дугового разряда (ток, давление гелия и межэлектродное расстояние), при которых содержание фуллеренов в саже превышает 10% (диаметр электродов 6 мм) [98]

Установка состоит из вакуумной камеры, системы напуска газа, катодного и анодного электродных узлов, источника питания и сборника фуллереновой сажи (рис. 23). Вакуумной камерой является труба из нержавеющей стали с внутренним диаметром 180 мм, длиной 400 мм, толщиной стенки 2 мм. Фуллереновая сажа накапливается в сборнике, который представляет собой медный водоохлаждаемый стакан. Графитовые стержни, являющиеся электродами, закрепляются также в водоохлаждаемых держателях. Для более равномерного выгорания электродов во время синтеза осуществляется перемещение анода путем вращения анодного штыря, соединенного с вакуумным вводом вращения. Перед напуском рабочего газа производится дополнительная очистка электродов путем пропускания через них тока



70-100 А при их коротком замыкании. Камера вакууммируется до давления 1,3 Па, затем напускается рабочий газ (гелий, аргон или азот) с последующей его откачкой. Было установлено, что температура электродов при синтезе достигает ~3600 К. При токе 80 А и напряжении 20 В мощность, выделяемая в дуге, имеет величину 1,6 кВт. До 70% этой мощности поступает на анод, большая часть которой отводится с него конвекцией: с потоком испаряющихся атомов отводится 100-200 Вт, за счет теплопроводности ~50 Вт, за счет излучения ~500 Вт. Исследования влияния тока разряда на синтез показали, что для фуллереновой дуги при давлении 100 Торр с электродами диаметром 5 мм максимальное содержание фуллеренов в саже наблюдается при 75 А и составляет ~15%. При снижении давления гелия менее 50 Торр наблюдалось резкое падение содержания фуллеренов, что объясняется уменьшением числа столкновений углерода с атомами гелия. Основным недостатком приведенных схем для организации промышленного производства фуллеренов является относительно малая массовая скорость испарения графита. Данная ситуация обуславливается малой площадью испаряющей поверхности графитового электрода, составляющей величину порядка  $1 \text{ см}^2$  [98]. В результате, для увеличения производимой массы фуллеренов по этим технологиям ряд производителей просто увеличивают число реакторов.



**Рис. 23.** Схема установки для получения фуллеренов дуговым способом: 1 – вакуумная камера; 2 – боковой фланец (оргстекло); 3 – катод; 4 – анод; 5 – водоохлаждаемый держатель; 6 – медный штырь; 7 – вакуумный ввод вращения; 8 – медный водоохлаждаемый корпус; 9 – сборник фуллереновой сажи [103]

увеличить производительность единичного реактора на несколько

порядков. Для того чтобы это сделать, необходимо в первую очередь существенно увеличить количество паров углерода, источника образования фуллеренов. То есть по сравнению с описанными технологиями надо существенно повысить площадь испарения графита. Сделать это можно несколькими способами. Во-первых, можно нагревать большие площади образцов графита иным способом, а не дуговым разрядом: например – резистивным, индукционным, магнетронным и другими способами. Во-вторых, для увеличения площади нагрев можно производить дугой, но не контрагированной, а распределенной по большой площади электродов [105-107]. Поток буферного газа – гелия через отверстия в катод поступает в межэлектродное пространство и выдувает высокотемпературную смесь в радиальном направлении (всерный плазмотрон). При небольшом межэлектродном расстоянии дуга является низковольтным термоэмиссионным разрядом, распределенным по всей торцевой поверхности электродов без образования электродных пятен. Торцевые поверхности нагреваются до высоких температур, и вся их поверхность участвует в испарении углерода. Поэтому, используя электроды большого диаметра (от нескольких до десятков сантиметров), можно увеличить производительность единичной установки на несколько порядков. Эксперименты проводились при следующих условиях: давление в камере – 800 Торр; объемный расход гелия 1÷300 л/мин; диаметр электродов – 6.4, 12.7, 19.1 мм; ток – 80 ÷ 800А; межэлектродное расстояние – 1.5 ÷ 3 мм [106, 107]. Наибольшее содержание фуллеренов в саже (до 18%) наблюдается при минимальных значениях тока, однако максимальная скорость производства фуллеренов имеет место при более высоких токах. Было установлено, что наблюдается практически прямолинейная зависимость выхода массы сажи от площади анода, что позволило примерно на порядок увеличить производство массы фуллеренов для электродов диаметром 19 мм, по сравнению с известными дуговыми способами, использующие тонкие графитовые электроды диаметром 6-8 мм. Однако процентное содержание фуллеренов в такой саже не слишком высокое, порядка 7-8%. При этом существует некоторая критическая оптимальная величина плотности скорости испарения графита ( $\sim 120$  г/час·см<sup>2</sup>), при превышении которой производство фуллеренов падает (из-за уменьшения их содержания в саже) [106, 107]. УФ-излучение, возникающее при горении дуги, снижает выход фуллеренов.

Дуговые установки созданы в нескольких вариантах. Помимо описанной выше двухэлектродной, испытаны трехэлектродные с полым катодом, с псевдооживленным слоем, с дугой, погруженной в циркулирующий органический растворитель и др. [73]. Испытана



двухэлектродная установка с подачей порошкообразного графита в дугу и трехэлектродная установка с подачей порошкообразного графита через отверстие в катоде. Для модифицирования фуллеренов другими веществами их вводят в электроды, например покрывая последние снаружи тонкой металлической пленкой.

Другой способ, которым можно увеличить площадь испаряемого графита – это применение плазменного метода с прямым вдуванием в поток плазмы мелкодисперсного углеродного порошка. Если при стандартном дуговом методе площадь испарения графита на превышает  $1 \text{ см}^2$ , то при подаче в плазму углеродного порошка площадь испарения возрастает на много порядков и определяется радиусом частиц (таб. 7) [108].

Таблица 7

**Зависимость удельной поверхности частиц от радиуса**

$R, \text{ м}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$
$\frac{S_2}{\text{см}^2/\text{г}}$	2	20	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^6$

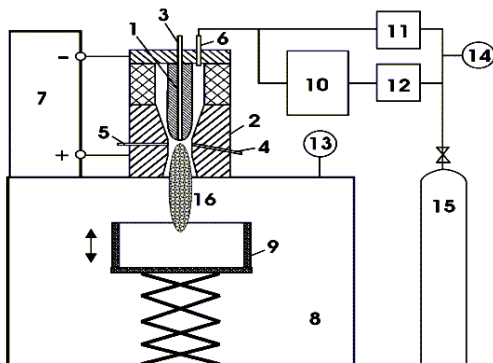
Для реализации приведенного метода был применен плазмотрон постоянного тока мощностью 12 кВт с подачей в плазму ацетиленовой углеродной черни, приведенный на рисунке 24 [108].

Плазматрон состоял из вольфрамового катода, медного анода и нескольких вводов для газа и распыляемого порошка. Межэлектродное расстояние выдерживалось в интервале 1–3 мм. Плазмообразующим газом являлся аргон, выходящий со скоростью 18–20 л/мин. На рисунке 25 приведена зависимость выхода фуллеренов от скорости подачи сажи [108].

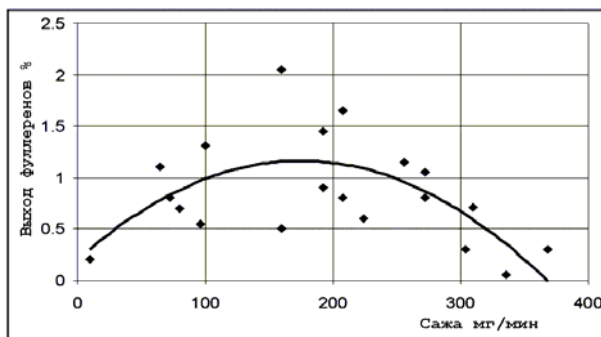
Выход фуллеренов в зависимости от количества вводимой сажи составляет 1–2% при скорости подачи порошка 100–300 мг/мин. Уменьшение выхода фуллеренов при увеличении скорости подачи более 200 мг/мин, объясняется возникающей нестабильностью разряда с одновременным резким увеличением эрозии поверхности анода. Было установлено, что выход фуллеренов сильно зависит от места введения сажи. Более рациональным оказался способ введения сажи через боковое отверстие 6 (рис. 25). В этом случае существенная часть частиц попадает в горячее плазменное ядро и испаряется. Введение вторичного газового потока с сажевыми частицами через каналы 4 и 5 ведет к незначительному их испарению, так как в результате экранирования они не достигают самой горячей центральной части плазмы. Введение сажевых частиц через центральный канал 3, просверленный в катоде, заканчивается почти полным испарением частиц, но при этом происходит быстрая эрозия катода. Общий низкий выход фуллеренов авторы



объясняют недостаточной скоростью охлаждения на последней стадии концентрации фуллеренов в данной конструкции.



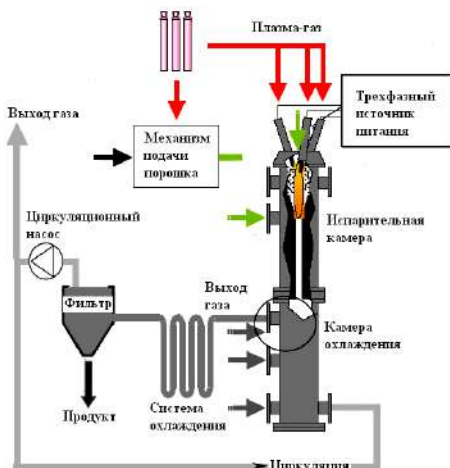
**Рис. 24.** Схема экспериментальной установки для синтеза фуллеренов из аморфного углерода: 1 – катод; 2 – анод; 3, 4, 5, 6 – каналы ввода; 7 – блок питания; 8 – водоохлаждаемая камера; 9 – подвижный коллектор сажи; 10 – механизм подачи углеродного порошка; 11, 12 – датчики подачи газа; 13, 14 – манометры; 15 – газовый баллон; 16 – плазменный факел [108]



**Рис. 25.** Зависимость выхода фуллеренов от скорости подачи сажи [108]

В работе [109] для производства фуллеренов из порошкового графита был использован трехфазный плазмотрон переменного тока мощностью 50–100 кВт. Эксперименты проводились при атмосферном давлении. В качестве плазмообразующего газа использовались азот, аргон или гелий. Наилучшие результаты получены в гелии. Углеродный порошок вводился в реактор через плазменную зону, где он испарялся. Образование фуллеренов ухудшалось, если вводимые





**Рис. 26.** Схема установки с 3-фазным плазмотроном-реактором для получения фуллеренов [109]

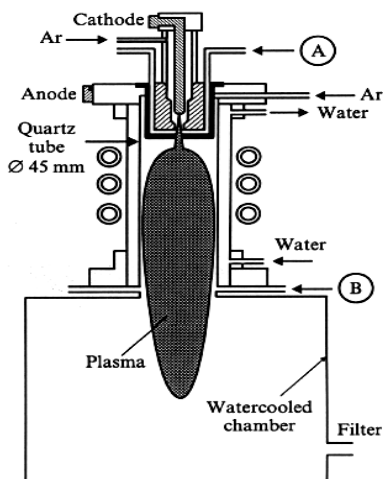
углеродные частицы содержали водород. В последующем мощность установки была доведена до 260 кВт для полупромышленного производства с выходом фуллеренов от 5 до 13% [110]. Схема установки приведена на рисунке 26 [109].

Установка включает 3-фазный плазмотрон-реактор, где происходит испарение графитового порошка, подаваемого транспортирующим газом, а также закалочной камеры, где происходит первичная закалка высокотемпературной смеси, выходящей из реактора. Газопылевая смесь из закалочной камеры

проходит окончательное охлаждение, обеспыливается в фильтре и частично возвращается как закалочный агент. Плазмообразующий газ и исходное углеродное сырье подаются либо через отверстия в графитовых электродах (полые электроды), либо вне их.

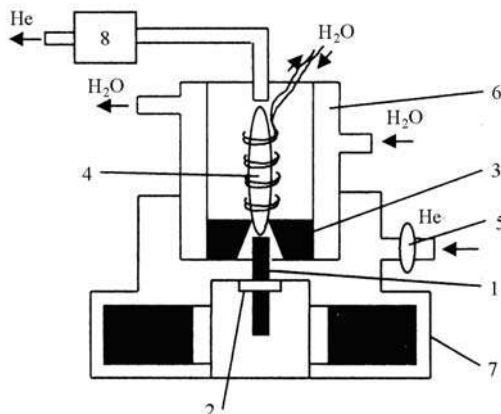
В работе [24] приведена гибридная схема установки для получения фуллеренов из мелкодисперсного графита (рис. 27). Генератор состоит из двух последовательных ступеней: дугового плазмотрона постоянного тока и радиочастотного разряда (4 МГц), рабочее давление – 260–760 Торг, мощности 1-й и 2-й ступеней составляют, соответственно, 5 и 20 кВт. В первую ступень с потоком аргона вводилась сажа в виде частиц размером меньше 10 мкм. Скорость подачи углерода была 0,05–0,5 г/мин, аргона 4 л/мин. Выход фуллеренов составил 7% от собранной сажи. Выход фуллеренов существенно уменьшался при увеличении скорости прокачки аргона: при 15 л/мин – 4%, при 35 л/мин – 1%, а также при дополнительном охлаждении продуктов на выходе из реактора холодной струей аргона через порт В. При использовании менее чистого графитового порошка с примесью 2 мол. % водорода и 3 мол. % кислорода выход фуллеренов снижался до 4%. Если вместо графита в дуговой промежуток подавался бензол или ацетилен ( $C_6H_6$ ,  $C_2H_2$ ) фуллерены вообще не образовывались.





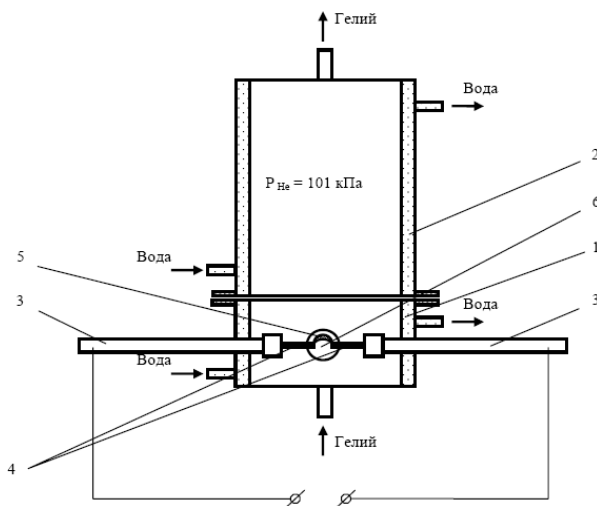
**Рис. 27.** Схематический вид генератора гибридной плазмы: А – ввод мелкодисперсных частиц графита в газовый поток; В – ввод аргона, охлаждающего зону реакции [111]

В работах [112-114] приведены результаты исследования получения фуллеренов в струе электродного высокочастотного плазмотрона при атмосферном давлении. На рисунке 8 приведена конструкция плазмотрона [112].



**Рис. 28.** Схема плазмотрона для синтеза фуллеренов при атмосферном давлении: 1 – внутренний графитовый электрод; 2 – графитовые контакты; 3 – внешний графитовый электрод; 4 – плазменная струя; 5 – расходомер; 6 – стенки камеры; 7 – понижающий трансформатор [112]

Внутренний углеродный электрод подается через графитовые контакты в камеру снизу. Внешний электрод закрепляется в камере стационарно. Дуга зажигается путем касания электродов, которая выдувается инертным газом – гелием в плазменную струю. Поток гелия охлаждает образующиеся соединения и быстро их удаляет из высокотемпературных участков плазмы. Температура в нижней части струи, вблизи плоскости электродов, – 5500 К, а в верхней части – 2000 К. Внешний электрод – это графитовая втулка с отверстием в виде усеченного конуса, а внутренний или центральный – графитовый стержень. Ток дуги – 600 А, напряжение – 40 В, частота – 44÷440 кГц. Основная часть образующейся сажи оседает на водоохлаждаемых стенках цилиндрической камеры и дополнительно введенной для охлаждения двойной спирали из медной трубки. Отработавший гелий с продуктами синтеза реактора, которые не осели на его стенках, поступают в азотную ловушку. Оптимальными параметрами для синтеза фуллеренов в данной установке являются: расход гелия – 1 л/мин, ток дуги – 160 А, частота – 66 кГц, расход воды на охлаждение – 10 л/мин. Дальнейшие исследования показали, что синтез фуллеренов также возможен и при использовании стандартной конфигурации электродов – двух графитовых стержней (рис. 29) [114].



**Рис. 29.** Установка для синтеза фуллеренов: 1 – основная камера; 2 – дополнительная камера; 3 – водоохлаждаемый шток-держатель электрода; 4 – графитовый электрод; 5 – электрическая дуга; 6 – кварцевое окно [114]



Она состоит из основной (1) и дополнительной (2) камер, внутрь которых через фторопластоворезиновое уплотнение вводятся держатели электродов (3). В этих держателях закрепляются графитовые спектральные электроды 4 диаметром 6 мм. Между электродами осуществляется электрический дуговой разряд 5. Для создания атмосферы гелия в камере имеются штуцеры для подвода и отвода газа. Дополнительная камера 2 является конструктивным продолжением основной камеры 1 и используется в качестве коллектора синтезированной фуллеренсодержащей сажи. Обе камеры изготовлены из меди. При работе установки в дуговом разряде выделяется большое количество теплоты, для отвода которой применяется водяное охлаждение стенок камер и держателей электродов. Для получения спектральных характеристик угольной дуги в процессе синтеза фуллеренов в стенке основной камеры сделано окно 6. В нем может устанавливаться либо линза, либо плоское стекло. В качестве материала окон использовался плавленный кварц, так как он прозрачен в самой информативной ультрафиолетовой области. Отличительной особенностью данной установки является применение атмосферного давления, что существенно снижает себестоимость синтезируемых ею фуллеренов за счет отказа от применения вакуумного оборудования.

Проведены сравнительные исследования условий синтеза фуллеренов при питании установки постоянным током и переменным током 50 Гц и 44 кГц [115]. Установлено, что в процессе синтеза фуллеренов в остывающей углеродно-гелиевой плазме при атмосферном давлении образуются две фракции углеродного конденсата – сажа и перекристаллизованный графит (ПГ) (табл. 8). Перекристаллизованный графит является побочным продуктом синтеза фуллеренов, снижающим производительность и эффективность установки.

Таблица 8

**Содержание углеродных веществ, образующихся при конденсации из плазмы при различных режимах питания дуги [105]**

Род тока	Ток, А	Сажа, %	ПГ, %	Выход фуллеренов, %
Постоянный	60-200	27–73	73–20	1,3-0,2
Переменный – 50 Гц	100-200	61-86	27-13	0,6-0,9
Переменный – 44 кГц	140-225	63-90	24-3	4,6-10,1

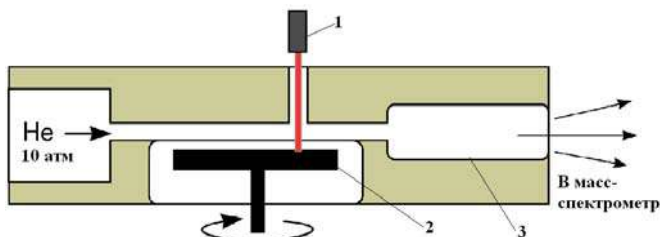
Установлено, что оптимальным для синтеза фуллеренов является использование тока частотой 44 кГц, что позволяет наиболее эффективно получать фуллеренсодержащую сажу с наименьшими





потерями на перекристаллизованный графит. При этом величина тока для максимального выхода фуллеренов (10%) составляет 190 А [115]. Было показано, что род тока не влияет на структуру формирующегося перекристаллизованного графита. Основную массу ПГ составляет графит с расстоянием между графитовыми плоскостями  $3.42 \div 3.40 \text{ \AA}$ . Такой графит наблюдался ранее и называется турбостратным.

Надо отметить, что впервые фуллерены были получены при лазерном испарении графита на установке, схема которой приведена на рисунке 30 [116].

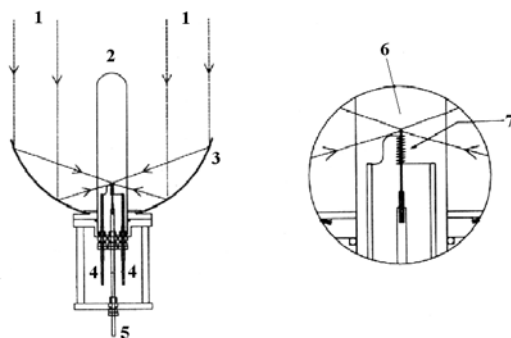


**Рис. 30.** Схема установки лазерного испарения графита:  
1 – испаряющий лазер; 2 – вращающийся графитовый диск;  
3 – интегрирующая чаша [116]

Использовался сфокусированный импульс второй гармоники ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ) лазера Nd:YAG с модулированной добротностью. Энергия в импульсе была  $\sim 30 \text{ мДж}$ , длительность импульса – 5 нс. Углерод испарялся в потоке гелия высокой плотности. Испаряющийся материал захватывается потоком гелия, смешивается, охлаждается и затем конденсируется в кластеры. Степень кластеризации может варьироваться изменением давления газа, моментом включения лазерного импульса, а также длиной и геометрией канала. Для увеличения времени кластеризации в конце канала устанавливалась интегрирующая чаша. При таком способе процессы испарения графита и образования фуллеренов четко разнесены во времени. Однако возможность получения фуллеренов при непрерывном испарении графита с помощью лазерного луча совсем не очевидна. Пары углерода и образующиеся фрактальные сажевые частицы, в состав которых входят фуллерены [117], будут поглощать лазерное излучение. Это, с одной стороны, приведет к тому, что только часть мощности лазерного луча дойдет до поверхности, а с другой стороны, поглощенная мощность приведет к разогреву сажевых частиц и возможной деструкции фуллеренов. При данном методе общее содержание фуллеренов мало и достаточно только для надёжной регистрации и в ближайшее время вряд ли будет иметь технические перспективы [98].



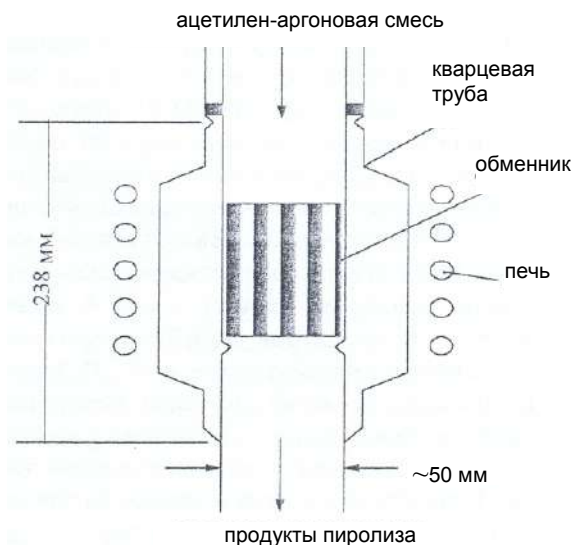
Образование фуллеренов при испарении графита сфокусированным солнечным излучением был предложен и реализован в работах [118, 119] на установке, схема которой приведена на рисунке 31. Солнечный свет собирается параболическим зеркалом и фокусируется на торец графитового стержня диаметром 0,4 мм. Этот стержень устанавливается внутри стеклянной трубки и может перемещаться вдоль оптической оси параболоида. Для увеличения эффективности нагрева солнечным светом графитовый стержень помещен в спиральный вольфрамовый нагреватель, установленный на 3 мм ниже торца стержня. При подготовке к работе система вакуумируется до 4 Па и дегазируется с использованием подогревателя в течение нескольких часов.



**Рис. 31.** Схема генератора фуллеренов Solar: 1 – солнечные лучи; 2 – стеклянная трубка; 3 – параболическое зеркало; 4 – соединительные клеммы нагревателя; 5 – стержень мишени; 6 – графитовый стержень, на который фокусируются лучи; 7 – нагреватель [118]

Авторы [118] считали, что основной причиной сравнительно низкого выхода фуллеренов в дуговом разряде может являться мощное ультрафиолетовое излучение дуги, которое стимулирует образование из фуллеренов нерастворимых частиц. Использование для нагрева графита концентрированного солнечного излучения позволяет избежать вредного воздействия ультрафиолетового излучения дуги. При воздействии сфокусированного солнечного света происходит испарение графита, который в виде пара транспортируется инертным газом в более темную зону, где происходит образование углеродных кластеров. В [118, 119] были получены лишь небольшие количества фуллеренов (~мг), и дальнейшего развития этот метод не получил.





**Рис. 32.** Схема установки для получения фуллеренов методом пиролиза ацетилена [120]

Пиролиз углеводородов с образованием фуллеренов реализован в двух основных вариантах: при нагревании углеводородов без окислителей (в частности, с использованием микроволновой плазмы, индуктивно-связанной плазмы или лазерного излучения); при частичном сжигании углеводородов.

Частичное сжигание в последнее время получило наибольшее развитие и постепенно вытесняет все остальные. Как правило, пиролизу подвергают ароматические углеводороды. Так, из нафталина при  $1000^{\circ}\text{C}$  были получены  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$ . К достоинствам метода получения фуллеренов пиролизом ацетилена следует отнести непрерывность производства (в отличие от дуговых методов), отсутствие ультрафиолетовой радиации и кислорода, отрицательно влияющих на процесс образования фуллеренов. На рисунке 32 представлена установка для проведения процесса пиролиза [120]. Метод пиролиза ацетилена основан на реакции разложения ацетилена, во время которой образуется сажа, содержащая фуллерены и водород:  $30\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_{60} + \text{H}_2$  [120, 121].

Аргон-ацетиленовая смесь подается вертикально вниз через графитовый теплообменник, помещенный в кварцевую трубу с индуктивным нагревом. Температура нагрева зоны пиролиза

изменяется от 1500 до 2500 К. Газовая смесь быстро нагревается, происходит реакция разложения, и продукты реакции переносятся аргоном вниз, где они попадают в охлажденный толуол и растворяются в нем. Далее раствор фуллеренов в толуоле отфильтровывают. Наибольший выход фуллеренов ~ 2% был получен при 1500 К. С небольшим выходом фуллерен  $C_{60}$  был получен при пиролизе кораннулена, циклопентадиена, трииндана, трифенилена, декацикленена, бифенилена, перилена и пирена. Низкий выход фуллеренов не позволяет использовать данный метод в промышленных масштабах.

### 5.7 Синтез фуллеренов в пламени

В настоящее время для производства фуллеренов наряду с дуговым способом применяется *метод получения фуллеренов в пламени* при сгорании углеводородов. За последнее десятилетие этот метод получил существенное развитие [81, 95, 122-129]. Получение фуллеренов в пламени является наиболее перспективным методом для решения проблемы масштабного производства. Отличительной его особенностью является непрерывность, экономичность и технологичность по сравнению с электродуговым способом испарения графита. Кроме того, управляя процессами, происходящими в объеме пламени, можно достичь наиболее высокого выхода различных фуллеренов и возможностью менять их соотношение в получаемой фуллерен-содержащей саже [130]. Так как этот метод похож на тот, что используется для получения технической сажи на производстве, то предполагается, что это метод будет более продуктивным для получения фуллеренов, чем электродуговой процесс.

Фуллерены образуются в обогащенном топливом пламени, когда содержание углерода превышает стехиометрическое его значение (коптящее пламя) и образуется сажа, содержащая как различные фуллерены, так и другие наноматериалы (различные нанотрубки, «луковичные» структуры и т.д.). Преимущественное развитие получил способ получения фуллеренов в пламени углеводородов (бензол, толуол, ацетилен и др.) при низком давлении [122, 81, 129, 131, 132]. Проводились исследования по синтезу фуллеренов и при атмосферном давлении в противоточном диффузионном пламени [127, 128].

Исследования *получения фуллеренов при атмосферном давлении* в противоточном пламени проводились при горении обогащенной метан-кислородной смеси без добавления и с добавлением ацетилена с использованием азота при различных соотношениях, приведенных в таблице 9 [127, 128].



Состав топливной смеси в противоточном пламени [128]

Тип пламени	Состав топлива	Состав окислителя	Скорость потока, $\text{с}^{-1}$
Пламя I	96% $\text{CH}_4$ + 4% $\text{C}_2\text{H}_2$	50% $\text{N}_2$ + 50% $\text{O}_2$	20
Пламя II	100% $\text{CH}_4$	50% $\text{N}_2$ + 50% $\text{O}_2$	20
Пламя III	96% $\text{CH}_4$ + 4% $\text{C}_2\text{H}_2$	30% $\text{N}_2$ + 70% $\text{O}_2$	20
Пламя IV	96% $\text{CH}_4$ + 4% $\text{C}_2\text{H}_2$	50% $\text{N}_2$ + 50% $\text{O}_2$	40
Пламя V	96% $\text{CH}_4$ + 4% $\text{C}_2\text{H}_2$	50% $\text{N}_2$ + 50% $\text{O}_2$	60

Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 33 [128]. Скорость потока менялась в пределах 20-60 м/с, а максимальная адиабатическая температура в пламени достигала 2700 К. Отбор образцов продуктов горения проводился непосредственно из пламени.

Было установлено, что добавление ацетилена и снижение скорости потока увеличивает выход фуллеренов, а пик образования фуллеренов наблюдается около зоны стагнации (зона, где скорость потоков равна нулю) со стороны топлива при адиабатической температуре  $\sim 1800$  К (рис. 34) [127].

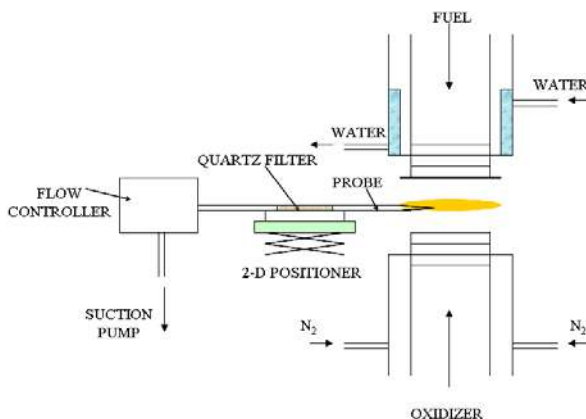
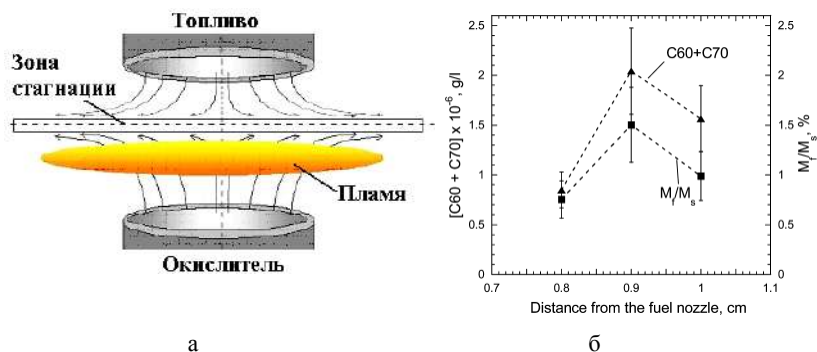


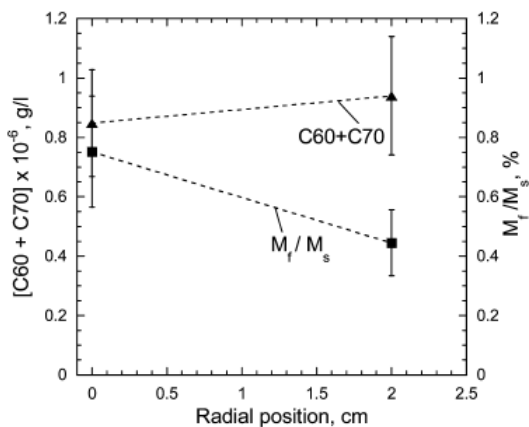
Рис. 33. Схема установки по синтезу фуллеренов в противоточном пламени при атмосферном давлении [118]





**Рис. 34.** Схема противоточной горелки (а) с указанием зоны стагнации, а также концентрации фуллеренов и их относительное изменение от массы сажи в осевом направлении (б) (пламя I) [127, 128]

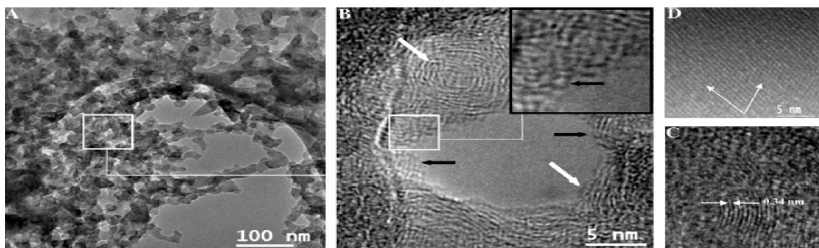
Необходимо отметить, что максимум выхода фуллеренов совпадает с максимумом выхода сажи (рис. 34, б). Радиальное распределение концентрации фуллеренов и массовой доли сажи приведены на рисунке 35 [128]. Концентрация фуллеренов увеличивается незначительно в радиальном направлении, в то время как увеличение содержания сажи заметно выше (рис. 35). Исследования показали, что отклонение концентрации сажи на оси и периферии пламени может достигать 20% [15].



**Рис. 35.** Изменение концентрации фуллеренов и сажи в радиальном направлении: пламя I при осевом положении 0,8 см со стороны топлива [128]

практически сферической формы с почти монодисперсным распределением (рис. 36) [128].





**Рис. 36.** Микрофотографии сажевых частиц при различном увеличении [128]

При более высоком разрешении (рис. 36, В) видно наличие углеродных слоев с различной степенью кривизны. Белыми стрелками показаны изогнутые углеродные слои, содержащие фуллереновые структуры. Черные стрелки показывают замкнутые структуры, характерные для отдельных молекул фуллеренов, которые конденсируются на внешней поверхности сажевых частиц, что также наблюдалось при низком давлении [125]. На рисунке 36, С показано наличие упорядоченных углеродных слоев с межплоскостным расстоянием близким к 0,34 нм, а на рис. 36, D показан фуллереновый материал, образующий гексагональную упаковку на поверхности сетки.

Особенностью работы [128] по исследованию образования фуллеренов при атмосферном давлении является сопоставление экспериментально полученных результатов с расчетной моделью. Расчетным методом были получены профили концентрации фуллеренов, их прекурсоров и температурный профиль по оси пламени при различном расстоянии от горелки со стороны топлива, рис. 37 [128].

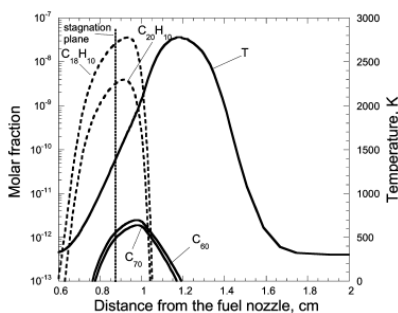
Полученные расчетные профили выхода фуллеренов находятся около зоны стагнации, что согласуется с экспериментальными результатами. Показано наличие большой концентрации прекурсоров в виде соединений бензфлуорантена и кораннулена, предшествующих максимуму выхода фуллеренов (см. рис. 37). С приближением к фронту пламени выход фуллеренов падает.

На рис. 38 приведено сравнение экспериментально полученного выхода фуллерена  $C_{60}$  с его расчетным выходом по принятой модели [128].

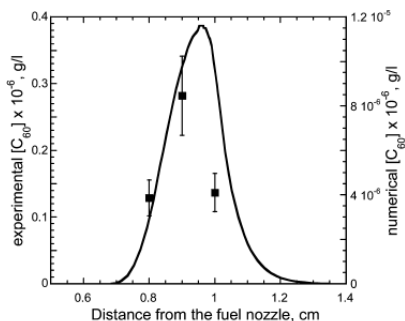
Было установлено качественное совпадение экспериментальных и расчетных результатов по выходу фуллеренов, но в количественном определении экспериментальный выход фуллерена  $C_{60}$  превышает расчетный примерно на четыре порядка (см. рис. 38). Низкий расчетный выход фуллеренов может быть связан с неопределенностью



принятых в расчете коэффициентов для скорости Н-отщепления и  $C_2H_2$ -присоединения, которые участвуют в большом количестве последовательных шагов при формировании фуллеренов. Также в кинетической модели [5], которая взята за основу, не учитываются другие пути формирования фуллеренов [134, 135].

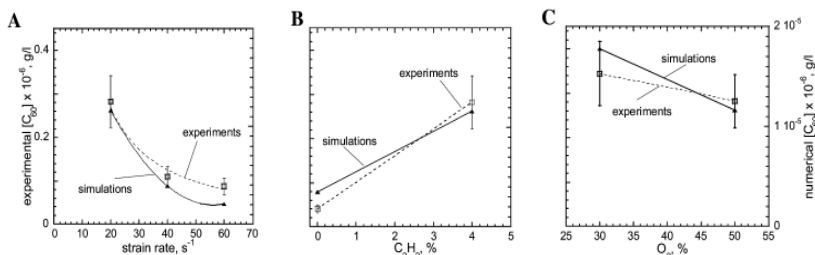


**Рис. 37.** Расчетные профили концентрации фуллеренов, их прекурсоров и температурный профиль по оси пламени при различном расстоянии от горелки со стороны топлива (пламя I) [128]



**Рис. 38.** Экспериментальные данные (точки) и расчетный прогноз (сплошная линия) выхода фуллерена  $C_{60}$  для условий пламени I [128]

Проведено экспериментальное исследование по выходу фуллеренов в зависимости от скорости потока, концентрации ацетилена в составе основного топлива, от концентрации окислителя, и результаты сопоставлены с расчетными значениями (рис. 39) [128].



**Рис. 39.** Сопоставление экспериментальных и расчетных значений концентрации фуллерена  $C_{60}$  в объеме пламени (г/л): А – от скорости потока, топливо (96%  $CH_4$  + 4%  $C_2H_2$ ), окислитель (50%  $N_2$  + 50%  $O_2$ ); В – в зависимости от концентрации  $C_2H_2$ , окислитель (50%  $N_2$  + 50%  $O_2$ ), скорость потока  $20 \text{ c}^{-1}$ ; С – от концентрации кислорода, топливо (96%  $CH_4$  + 4%  $C_2H_2$ ), скорость потока  $20 \text{ c}^{-1}$  [128]



С увеличением скорости потока концентрация фуллеренов снижается (рис. 39 А). Аналогичное явление наблюдается и для сажи, что было также отмечено в ранних исследованиях [15]. Это явление объясняется сокращением времени пребывания предшественников фуллеренов и сажи в зоне реакции. При росте скорости потока зона стагнации смещалась в сторону сопла подачи окислителя, что вызывало смещение пика концентрации фуллеренов. При изменении скорости потока в пределах от 20 до 40 с<sup>-1</sup> массовая концентрация фуллеренов в объеме пламени растет от 1,5% до 4,5% [128].

Известно [137], что рост фуллеренов значительно ускоряется при увеличении концентрации C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, уменьшении концентрации Н<sub>2</sub> и в меньшей степени за счет увеличения концентрации Н. Повышение концентрации ОН также ускоряет процесс образования фуллеренов. Показано (см. рис. 39 В), что при увеличении концентрации C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> от 0 до 4% концентрация фуллеренов повышается примерно в десять раз.

Увеличение концентрации кислорода в потоке ведет к снижению массовой концентрации фуллеренов на единицу пламени (см. рис. 39 С), что объясняется нарастанием окислительных процессов в пламени с ростом температуры и понижением плотности предшественников фуллеренов и сажи.

Установлено, что на относительное содержание C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> оказывает влияние состав пламени, но в любых условиях превалирует выход фуллеренов C<sub>60</sub>, таблица 10 [128].

*Таблица 10*

**Мольное соотношение C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> в зависимости от составляющих пламени [128]**

Скорость потока, с <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , %	O <sub>2</sub> , %	Место отбора, см	C <sub>60</sub> /C <sub>70</sub>
20	4	50	0,9	2,5
20	4	30	0,9	4,8
20	0	50	0,9	2,3
40	4	50	1,0	2,8
60	4	50	1,0	2,9

Исследования показали, что соотношение C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> не зависит от осевого положения, а скорость потока и состав топлива слабо влияют на него, которое изменяется в пределах от 2,3 до 3. Однако снижение кислорода в пламени способствует значительному образованию фуллеренов C<sub>60</sub> (табл. 10).

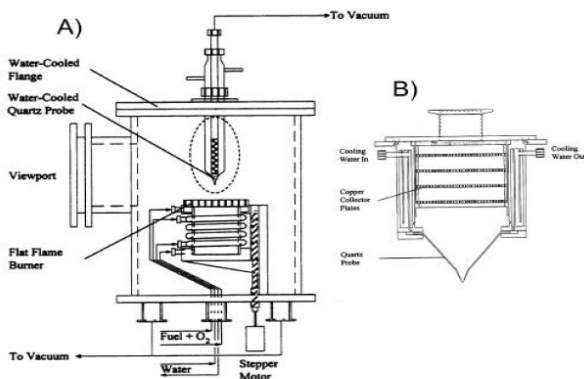
Исследование противоточного диффузионного пламени показало, что фуллерены могут образовываться и при атмосферном давлении.



Однако максимальный выход фуллеренов составил 1-1,5% от образующейся сажи. В связи с низким выходом фуллеренов применение данного способа для промышленного производства маловероятно.

Перспективным методом получения фуллеренов в пламени является процесс горения обогащенного углеводородного топлива в кислородной среде с добавлением инертного газа (гелий или аргон) *при давлении ниже атмосферного* [2]. Этот метод получил развитие с 1987 года, когда впервые были обнаружены в предварительно перемешанных сажеобразующих пламенах низкого давления положительные и отрицательные ионы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [134, 137-145]. Это послужило толчком для интенсивного исследования пламен с целью оптимизации процесса и повышения выхода фуллеренов.

Как показали исследования, наиболее приемлемым для производства фуллеренов при хорошей управляемости является предварительно перемешанное ламинарное гомогенное пламя [81, 124]. На рисунке 40 приведена схема экспериментальной установки, на которой проводились исследования различных пламен [129].



**Рис. 40.** Схема камеры сгорания для исследования гомогенного пламени с зондами для отбора микропроб (А) и макропроб (В) [129]

В широком диапазоне внешних параметров исследовались процессы горения разных углеводородов (бензола, ацетилена [81, 132, 141, 146-148], нафталина, бутадиена [135], толуола [95] и др.). Определено, что наиболее эффективным горючим для образования фуллеренов являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), а из окислителей – кислород. В свою очередь, среди ПАУ наиболее эффективным оказался бензол. Установлено, что добавление разбавляющего инертного газа благотворно влияет на образование фуллеренов. Были получены масс-спектры продуктов горения, извлеченных с разной высоты над горелкой

[141]. Было показано, что пламена могут служить более эффективным, чем дуговой разряд, источником высших фуллеренов [123].

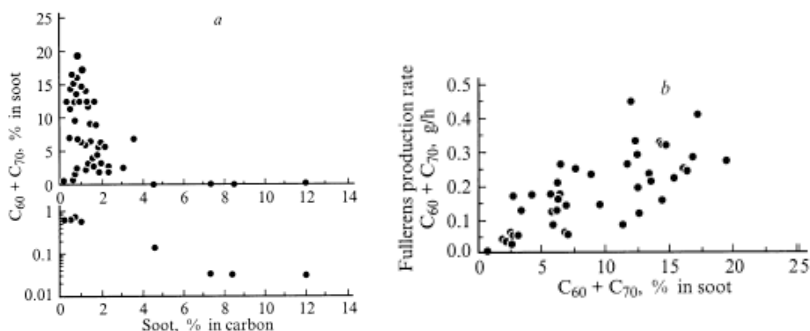
Исследования ламинарного предварительно перемешанного плоского бензол/кислородного сажеобразующего пламени при низком давлении показали, что на выход фуллеренов и их состав влияет соотношение C/O, скорость газа, давление в горелочном устройстве, вид и концентрация газа разбавителя [148-152]. Установлено, что выход фуллеренов при оптимальных условиях изменяется от 13 до 20% от полученной массы сажи [81, 130, 148]. Путем варьирования параметров пламени, как показали исследования, (в частности, температуры и соотношения C/O) можно менять соотношение масс  $C_{70}/C_{60}$  в пределах 0,26-8,8 в сравнении с соотношением 0,02-0,18 при способе испарения графита (дуговой метод) [81, 130, 148, 5, 6]. С повышением соотношения C/O при прочих равных параметрах пламени, значение  $C_{70}/C_{60}$  нарастает, то есть для формирования фуллерена  $C_{70}$  предпочтительно более сажеобразующее пламя. Возможность управления соотношением  $C_{70}/C_{60}$  путем выбора условий горения является большим преимуществом получения фуллеренов в пламени по сравнению с дуговым методом.

В работах [81, 148] приведено полное и детальное исследование образования фуллеренов при горении смеси бензол-кислород-аргон (гелий или азот). В качестве топлива использовался также ацетилен. Параметры пламени изменялись в следующих диапазонах: давление в камере 12-100 Торр; атомарное отношение C/O = 0,717-1,082; молярный процент Ar (He,  $N_2$ ) – 0-50%; скорость газа над горелкой – 14,6-75,4 см/с. Продукты сгорания содержали сажу, полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ) и фуллерены. В указанных диапазонах параметров были измерены зависимости содержания фуллеренов в саже от C/O, скорости газа, давления в камере, вида и концентрации газа-разбавителя (рис. 41) [81].

Были установлены основные отличия образования фуллеренов в пламени от способа испарения графита в дуге [81, 148]: в пламени молярное отношение  $C_{70}/C_{60}$  в саже больше и им можно варьировать, изменяя параметры режима; в пламени образуются метастабильные изомеры  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , окисленные фуллерены  $C_{60}O$  и  $C_{70}O$ , гидрогенизированные фуллерены  $C_{60}H_2$ ,  $C_{60}H_4$ ,  $C_{70}H_2$ ,  $[C_{60}(CH_2)(H_2)]$  или  $[C_{60}(H)(CH_3)]$  и др.; в области генерации фуллеренов присутствует кислород и водород. Было установлено, что в зависимости от режимов горения процент выхода фуллеренов от образующейся сажи изменяется в диапазоне значений 0,0026-20% [81, 148]. Наивысшая скорость производства фуллеренов ( $C_{60} + C_{70}$ ) составила 0,45 г/час в режиме: давление – 69 Торр, C/O = 0,989, скорость 38 см/с, гелия 25%. При



этом масса фуллеренов составляла 12,2% от массы сажи. Самое большое содержание фуллеренов в саже (20%) наблюдалось в режиме: давление – 37,5 Торр, C/O = 0,959, скорость 40 см/с, 25% гелия [81, 148].

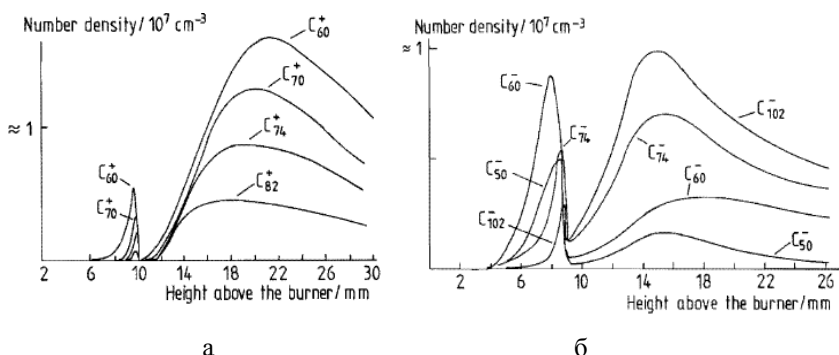


**Рис. 41.** Образование фуллеренов при сжигании бензола: а – содержание фуллеренов ( $C_{60}+C_{70}$ ) в саже в зависимости от выхода сажи (в % от израсходованного углерода), б – скорость производства фуллеренов в зависимости от содержания фуллеренов в саже [81]

Дальнейшие исследования ацетиленовых и бензольных пламен показали наличие двух локальных максимумов по выходу фуллеренов в предварительно перемешанных ламинарных пламенах [125, 141, 152]. Вид топлива, соотношение C/O, скорость холодной смеси, давление в горелке, процент инертного газа в объеме топлива оказывают влияние на концентрационные профили образования фуллеренов. Первый концентрационный максимум для иона  $C_{60}^+$  в ацетилен/кислородном пламени появлялся в зоне окисления, начиная с высоты 6 мм от горелки, где адиабатическая температура пламени равнялась 1500 К (условия горения: C/O = 1,04, скорость – 44 см/с, давление – 20 Торр), рис. 42 [141]. Примерно на высоте пламени 9 мм концентрация ионов максимальна, а затем происходит быстрое снижение при приближении к концу зоны окисления (примерно на высоте 10 мм), где адиабатическая температура пламени достигает 2000 К. В зоне первого максимума сажа не присутствовала. Установлено, что первые концентрационные максимумы для положительных и отрицательных ионов фуллеренов пропадают с увеличением скорости потока холодной смеси выше 50 см/с. С повышением давления от 2,7 до 3,7 кПа исчезает первый максимум для фуллерена  $C_{60}$  [141].

Второй концентрационный максимум для иона  $C_{60}^+$  в ацетилен/кислородном пламени более плоский, значительно превышающий первый максимум, появляется в зоне начала сажеобразования,

достигает пика на высоте 20 мм при адиабатической температуре 2200 К и плавно уменьшается по высоте пламени (42) [23]. Образование ионов  $C_{60}^+$  в зоне второго максимума идет параллельно с сажеобразованием и пик находится в зоне максимального сажеобразования. Аналогичная картина наблюдалась и для отрицательных ионов фуллеренов, а интенсивность и положение максимумов зависело от массы ионов. При этом, если концентрация  $C_{60}^-$  и  $C_{70}^+$  практически не отличались в первом максимуме, то во втором максимуме концентрация  $C_{60}^+$  больше на фактор пять. Определено, что в области второго пика образование отрицательных ионов начинается раньше, чем образование положительных ионов и, соответственно, отрицательные ионы раньше образовывали пики (рис. 42).

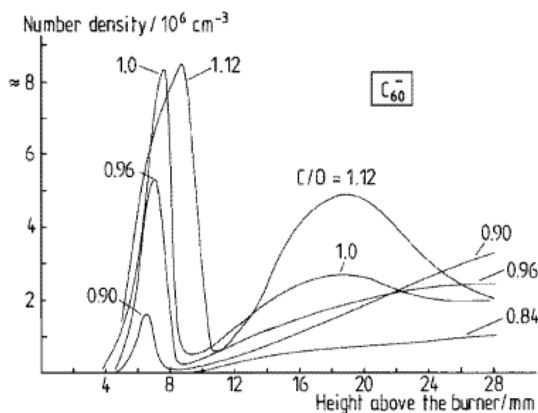


**Рис. 42.** Аксиальное распределение концентрации положительных (а) и отрицательных (б) ионов фуллеренов в гомогенном пламени смеси ацетилен/кислород:  $C/O=1,04$ ,  $V=44 \text{ см/с}$ ,  $P=20 \text{ Торр}$  [141]

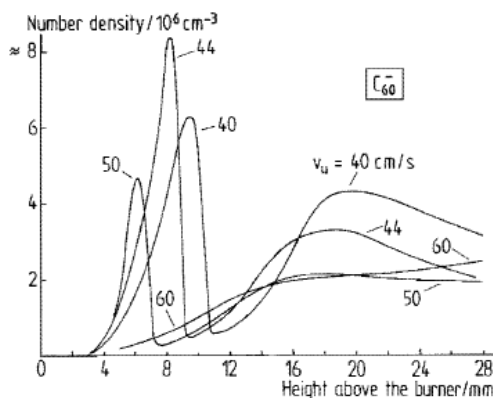
Исследование влияние соотношения  $C/O$  в диапазоне 0,84-1,12 на профили отрицательных ионов фуллеренов  $C_{60}^-$  показало, что почти всегда присутствуют два максимума в профилях (рис. 43) [141].

При  $C/O=0,84$ , что находится на пороге сажеобразования, первый максимум не обнаруживается, но в зоне второго максимума наблюдается стойкое увеличение (рис. 43). В диапазоне  $0,9 < C/O < 1,12$  наблюдаются два пика, и с увеличением  $C/O$  интенсивность нарастает вплоть до  $C/O=1,0$ . Дальнейшее увеличение  $C/O$  до 1,12 не влияет на интенсивность, а только расширяет первый максимум (рис. 43).

Изменение скорости подачи предварительно перемешанной ацетилен/кислородной смеси влияет на оба максимума, что показано на рисунке 44 [141].



**Рис. 43.** Концентрационные профили  $C_{60}^-$  в зависимости от соотношения C/O в ацетилен/кислородном пламени:  $V=44 \text{ см/с}$ ,  $P=20 \text{ Торр}$  [141]

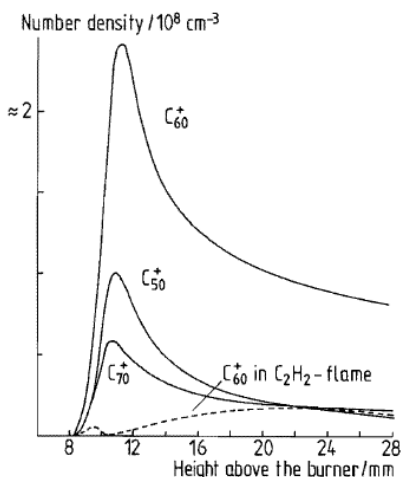


**Рис. 44.** Концентрационные профили  $C_{60}^-$  в зависимости от скорости подачи ацетилен/кислородной смеси: C/O = 1,04,  $P=20 \text{ Торр}$  [141]

Сдвиг максимумов профилей к горелке объясняется общим сдвигом фронта пламени с увеличением скорости подачи смеси (рис. 44). При этом концентрация фуллеренов  $C_{60}^-$  быстро уменьшается с увеличением скорости подачи смеси и при  $V=60 \text{ см/с}$  первый максимум не обнаруживается. Исчезновение первого максимума наблюдалось также и для  $C_{60}^+$ .



В работе [141] проведено сравнение образования  $C_{60}^+$  в сажеобразующих бензол/кислородном и ацетилен/кислородном пламенах при условиях максимального их образования в обоих пламенах (рис. 45).



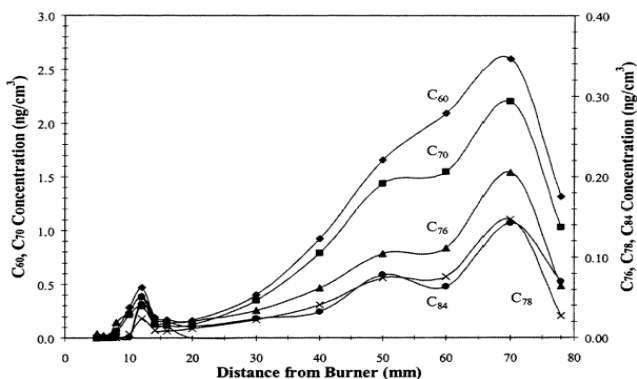
**Рис. 45.** Концентрационные профили трех положительных ионов в бензол/кислородном пламени в сравнении с профилем  $C_{60}^+$  в ацетилен/кислородном пламени (пунктирная линия): условия горения в обоих пламенах соответствовали абсолютной максимальной концентрации  $C_{60}^+$  (бензол:  $C/O = 0,86$ ,  $V = 42$  см/с; ацетилен:  $C/O = 1,04$ ,  $V = 44$  см/с) [141]

Зона желтого свечения в ацетиленовом пламени начиналась на высоте 11-12 мм, а в бензольном пламени уже с 8-9 мм. При этом в бензольном пламени кислород расходовался на высоте 13 мм, так что происходило наложение зоны окисления и зоны сажеобразования. Показано, что присутствие сажи в ацетиленовом пламени ведет к новому и более сильному образованию положительных ионов фуллеренов на высоте 20 мм, чего не наблюдалось в бензольном пламени (рис. 45). Однако последующие более детальные исследования показали наличие двух пиков по образованию фуллеренов и в бензольном пламени [125, 152]. При этом второй пик образуется в сажеобразующей зоне на значительном расстоянии от поверхности горелки. В бензольном пламени скорость образования  $C_{60}^+$  на порядок выше, чем в ацетиленовом пламени, а концентрация увеличивается до значения выше на фактор рис. 46 [141].

Результаты по исследованию образования фуллеренов в бензол/кислород/аргонном пламени показали, что первый максимум по выходу фуллеренов появлялся на высоте 12 мм при адиабатической



температуре 2030 К (условия горения:  $C/O = 0,96$ , скорость – 25 см/с, давление – 40 Торр, 10% аргона) рис. 46 [125, 152]. Второй пик по выходу фуллеренов находился на расстоянии 70 мм от горелки и давал значительно больший выход фуллеренов при адиабатической температуре 1440 К. Появление двух максимумов по выходу фуллеренов было объяснено действием разных механизмов образования фуллеренов [141, 152]. Появление первого максимума, основываясь на эволюции концентраций фуллеренов, ПЦАУ и сажи с увеличением расстояния над горелкой может быть вызвано реакционной коагуляцией ПЦАУ, сопровождающейся внутримолекулярной конденсацией, включая дегидрирование, перестановку и образование колец. Второй максимум выхода фуллеренов нельзя объяснить реакцией только с участием ПЦАУ, концентрация которых в этой области находится на пределе или ниже предела обнаружения. Возможно, здесь начинает действовать механизм поэтапного присоединения ацетилена к ПЦАУ [134].



**Рис. 46.** Аксиальное распределение концентрации фуллеренов в гомогенном пламени смеси бензол-кислород-аргон [152]

В работе [130] приведено исследование образования фуллеренов  $C_n$  ( $C_{60} + C_{70}$ ) и высших фуллеренов ( $C_{n>} = C_{76} + C_{78} + C_{84} + C_{86} + C_{90}$ ) при горении предварительно перемешанной бензол/кислород/аргонной смеси при следующих условиях: соотношение  $C/O = 0,7-1,35$ , давление в камере горения – 37,5-75 Торр, скорость холодной смеси – 40-50 см/с, концентрация аргона – 0-40%.

Установлено, что максимальная производительность фуллеренов  $C_n$  (1297,7 мг/час) наблюдалась при давлении 37,5 Торр, скорости газа 45 см/с, соотношении  $C/O = 1,1$  и 10% аргона. Наличие аргона играет положительную роль при образовании фуллеренов. При повышении

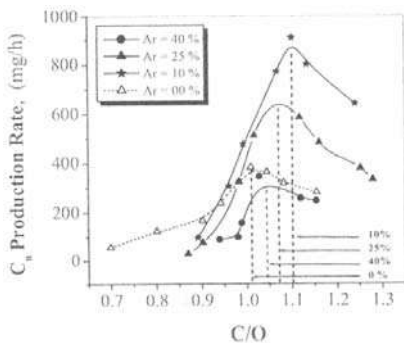


содержания аргона свыше 10% уменьшается производительность фуллеренов ( $C_{60} + C_{70}$ ), а максимум смещается в сторону меньших соотношений C/O. На рис. 47 представлены результаты исследования влияния концентрации инертного газа на образование фуллеренов в бензол/кислород/аргонном пламени при давлении 37,5 Торр при разном соотношении C/O при скорости выхода горючей смеси 40 см/с [130].

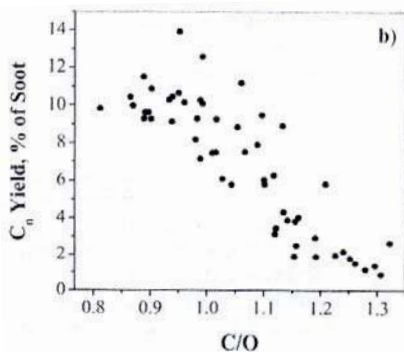
Установлено, что образование фуллеренов максимально при 10% концентрации аргона и имеет тенденцию снижаться при больших концентрациях. При этом пик образования фуллеренов смещается в сторону больших значений C/O, по сравнению с образованием фуллеренов в чистом пламени  $C_6H_6/O_2$  (рис. 47), что подтверждает положительную роль инертного газа при синтезе фуллеренов. При увеличении концентрации аргона свыше 10% наблюдается снижение образования фуллеренов, а пик смещается в сторону меньших значений C/O (рис. 47).

Рассмотрено влияние соотношения C/O на выход фуллеренов и установлено, что с повышением соотношения идет уменьшение процента выхода фуллеренов от образующейся сажи (рис. 48) [130].

Процент выхода фуллеренов  $C_n$  от образующейся сажи в диапазоне значений  $C/O = 0,95-1,0$  изменяется от 8,2 до 13,92% (рис. 48). Установлено, что максимальный выход фуллеренов (13,92%) происходит в менее сажеобразующем пламени ( $C/O \sim 0,96$ ) (рис. 48) и не совпадает с условием максимальной производительности фуллеренов ( $C/O = 1,1$ ) (рис. 47).



**Рис. 47.** Влияние концентрации инертного газа на образование фуллеренов при разном соотношении C/O в бензол/кислород/аргонном пламени:  $P = 37,5$  Торр,  $V = 40$  см/с [130].

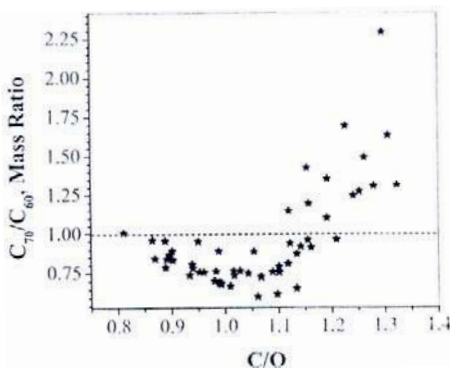


**Рис. 48.** Выход фуллеренов в зависимости от соотношения C/O в бензол/кислород/аргонном пламени:  $P = 37,5$  Торр,  $V = 40$  см/с [130]

Соотношение  $C_{70}/C_{60}$  для различных условий пламени изменялось в диапазоне 0,61-2,29 и сильно зависело от соотношения  $C/O$  (рис. 49) [130].

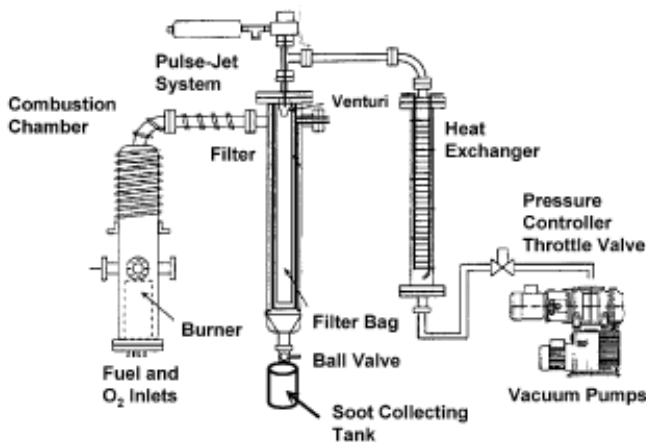
Установлено, что с ростом соотношения  $C/O$  выход фуллеренов  $C_{70}$  и высших повышается, т.е. для их образования предпочтительно более сажеобразующее пламя. При этом наибольшее значение  $C_{70}/C_{60}$  достигается в сильно сажеобразующем пламени при  $C/O = 1,3$  при наименьшей температуре. Возможность управления отношением  $C_{70}/C_{60}$  путем варьирования условиями горения является главным преимуществом синтеза фуллеренов в пламени в сравнении с дуговым способом производства фуллеренов. Показано, что процентный выход высших фуллеренов  $C_n$  от количества  $C_n$  при условии  $C/O \leq 1,1$ , соответствующему максимальной производительности фуллеренов ( $C_{60} + C_{70}$ ), меньше 13% [130]. Однако при оптимальных условиях производительности фуллеренов  $C_n$  ( $1,0 < C/O < 1,15$ ), процент выхода  $C_n$  изменяется в пределах 13-22%. Выход высших фуллеренов от количества  $C_n$  при различных условиях горения лежит в пределах 5,8% до 44,3%, что значительно выше 1-2% выхода высших фуллеренов, достигаемых при электродуговом испарении графита [5, 6].

Результаты исследования по синтезу фуллеренов в предварительном перемешанном толуол/кислородном пламени при соотношениях  $C/O = 0,99-1,28$ , давлении 40 Торр, скорости холодного газа 0,7-1,7 м/с представлены в работе [95]. За основу было взято горелочное устройство, приведенное в работе [153], которое было усовершенствовано и явилось прототипом для создания пилотной установки широкомасштабного производства фуллеренов, схема которой приведена на рис. 50 [95]. Ключевым компонентом горелочного устройства является пористая огнеупорная горелка диаметром 0,25 м с термоизоляцией, создающая адиабатическую реакционную зону высотой 0,45 м, обеспечивающая эффективный синтез фуллеренов. Камера горения присоединена к камере по сбору сажи и теплообменнику для охлаждения выхлопных газов перед поступлением в вакуумные

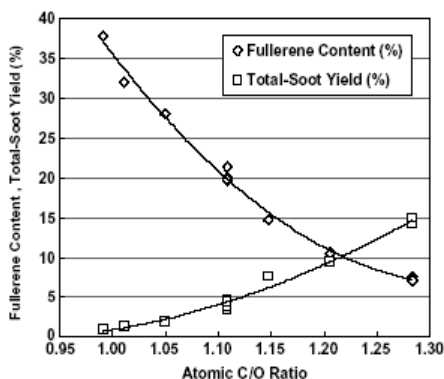


**Рис. 49.** Изменение соотношения  $C_{70}/C_{60}$  в зависимости от соотношения  $C/O$  в бензол/кислород/аргонном пламени:  $P=37,5$  Торр,  $V=40$  см/с [130]

насосы (рис. 50). Камера сбора сажи снабжена мешочным фильтром, который периодически регенерируется за счет очищающего механизма и импульсивной подачи азота (длительность импульса 50 мс) в камеру через сопло Вентури. Камера также снабжена устройством, позволяющим удалять сажу, не прерывая процесс горения, и осуществлять непрерывный синтез фуллеренов.



**Рис. 50.** Схема установки низкого давления для производства фуллеренов в пламени [95]



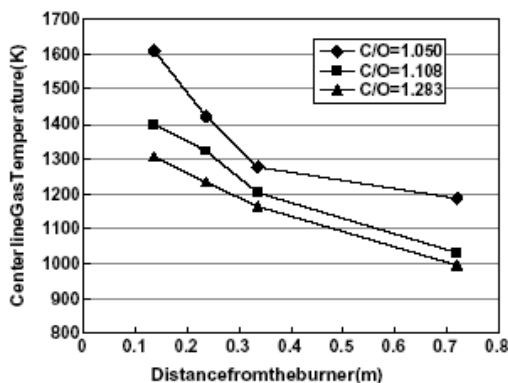
**Рис. 51.** Выход фуллеренов и сажи от соотношения C/O:  $P=40$  Торр,  $V=0,78$  м/с (298 К, C/O=1,108) [95]

Установлено, что с увеличением C/O выход фуллеренов монотонно уменьшается при монотонном одновременном увеличении выхода сажи (рис. 51) [95].

Авторы предполагают, что причиной высокого выхода фуллеренов является комбинация керамической горелки и изолированной реакционной зоны в нижней части горелки. При этом образуется адиабатическая высокотемпературная среда, благоприятная для образования фуллеренов. Уменьше-



ние выхода фуллеренов при высоком соотношении C/O может быть результатом низкой температуры горения. На рис. 52 приведены температурные профили в камере горения при различных значениях C/O [2].



**Рис. 52.** Температурные профили по центру толуол/кислородного пламени при значениях C/O=1,05, 1,108 и 1,283:  $P=40$  Торр,  $V=0,78$  м/с (298 К, C/O=1,108) [95]

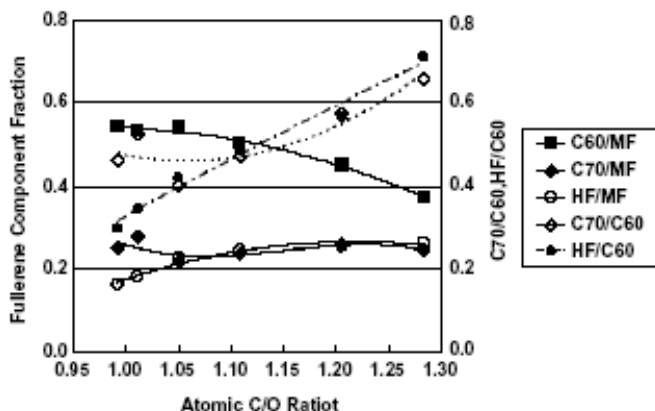
(рис. 53). Изменение компонентной фракции фуллеренов с изменением атомного соотношения C/O должно учитываться в механизме синтеза фуллеренов. Экспериментально показано, что изменение скорости в диапазоне от 0,7 до 1,7 м/с (при C/O = 1,011 и 1,108, давлении 40 Торр) не повлияло на выход сажи, фуллеренов и их состав, что позволило авторам сделать вывод о возможном повышении скорости холодного газа с целью увеличения производительности установки [95].

Исследования по образованию фуллеренов были проведены в диффузионных бензол/кислород/аргонных ламинарных пламенах при низком давлении на установке, показанной на рис. 54 [125, 129].

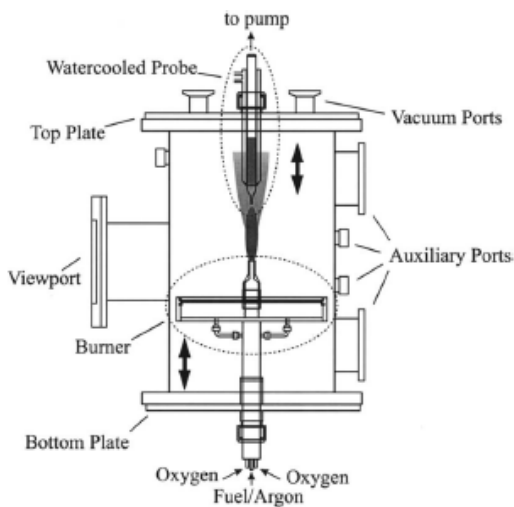
Вертикально регулируемая горелка состоит из трубки для выхода топлива с аргоном, окруженная пористой бронзовой пластиной, через которую подается кислород. Эксперименты проводились при следующих условиях: давление – 12-40 Торр, содержание аргона – 65-87,6%, скорость выхода холодной смеси бензол/аргона – 820 или 840 см/с, скорость выхода кислорода – 3,65 см/с [129]. Параметры исследованных пламен приведены в таблице 11 [129].

Показано, что содержание фуллеренов  $C_{60}$  быстро уменьшается с увеличением соотношения C/O, в то время как состав более высоких фуллеренов увеличивается (рис. 53) [95].

При увеличении соотношения C/O, начиная со значения примерно равном 1,0, содержание  $C_{70}$  незначительно увеличивается. В диапазоне значений C/O = 0,99-1,28 соотношение  $C_{70}/C_{60}$  изменялось от 0,4 до 0,66, а соотношение  $HF/C_{60}$  – от 0,3 до 0,71



**Рис. 53.** Эффект влияния соотношения C/O на состав фуллеренов:  $P=40$  Торр,  $V=0,78$  м/с (298 К, C/O=1,108); MF – общее количество смешанных фуллеренов, экстрагированных из сажи; HF – фуллерены выше чем  $C_{70}$  [95]



**Рис. 54.** Схема экспериментальной установки [129]



Параметры пламени и процент выхода фуллеренов [10]

Давление в сис- теме, Торр	Скорость топлива в смеси с аргоном, см/с	Процент аргона в смеси, %	Скорость выхода кисло- рода, см/с	Высота отбора пробы, мм	Масса ( $C_{60}+$ $C_{70}$ ), %	$T_{\max}$ , К	Flame (поз. #)
20	840	66.5	3.65	84.5	2.97	1659	5
20	840	71.0	3.65	74.5	6.83	1689	4
20	840	76.0	3.65	61.5	5.13	1635	3
40	820	80.3	3.65	96.5	3.15	1694	10
40	820	82.8	3.65	88	3.73	1726	8
40	820	85.3	3.65	74	4.49	1754	11
40	820	87.6	3.65	69	4.86	1694	12
12	820	65.0	3.65	57	12.44	1599	13
12	820	67.5	3.65	53	12.40	1583	14

Исследование диффузионного бензол/аргон/кислородного пламени показало, что первичный состав фуллеренов содержит меньшее количество ПЦАУ, чем получаемый в предварительно перемешанном пламени аналогичного состава. Самая высокая концентрация фуллеренов всегда наблюдалась над видимой стехиометрической поверхностью пламени, где температура максимальна, рис. 23 и 24 [125, 129].

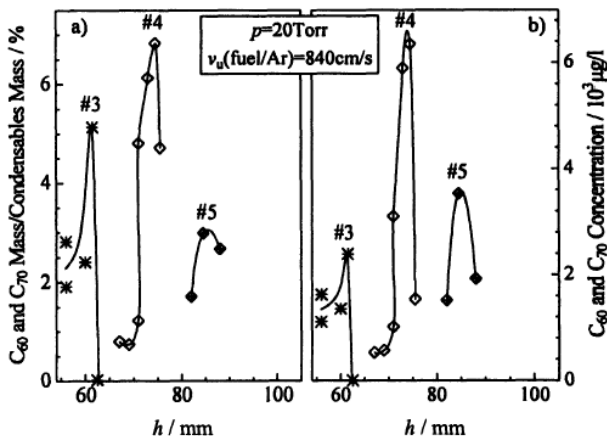
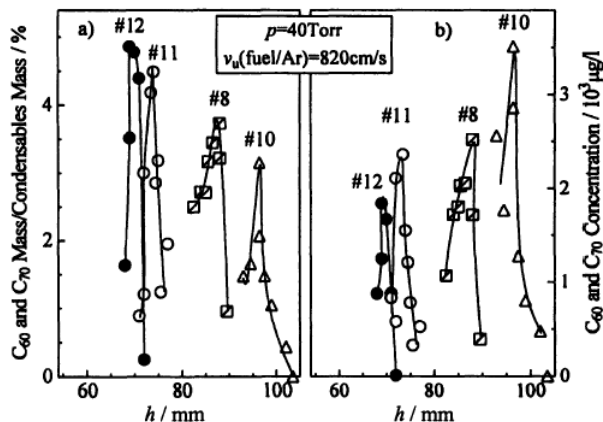


Рис. 55. Масса фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (а) и концентрация фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (б) в объеме пламени на разной высоте пламени в различных ламинарных диффузионных пламенах при  $P = 20$  Торр [125, 129]



**Рис. 56.** Масса фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (а) и концентрация фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (б) в объеме пламени на разной высоте пламени в различных ламинарных диффузионных пламенах при  $P = 40$  Torr [125,129]

При этом пики характеризуют высоту стехиометрической поверхности пламени, где наблюдается и максимальная температура в зависимости от условий горения. Каждое исследованное пламя имеет свой максимум по выходу фуллеренов на разной высоте пламени (ис. 55 и 56). При давлении 40 Торр выход фуллеренов ниже (рис. 56), по сравнению с выходом при 20 Торр (рис. 55). Оценка процента выхода фуллеренов, даже для неоптимизированного пламени #4 относительно общего количества израсходованного углерода составила 0,5%, что сравнимо с наибольшим выходом фуллеренов в пламенах предварительно перемешанных смесей бензола при  $P=40$  Торр [81, 146]. Установлено, что максимальный выход фуллеренов составил 12,44% от массы сконденсированного вещества при давлении 12 Торр, 65% разбавлении аргоном и температуре  $T = 1599$  К (табл. 11) [129]. При этом содержание фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  составляло более 95% от общей массы фуллеренов, определенных жидкостным хроматографом.

Экспериментальное исследование диффузионного метан/аргонового пламени при атмосферном давлении также показало присутствие фуллеренов [154, 155]. Отбор проб проводился непосредственно из реакционных зон пламени с анализом во времяпролетном масс-спектрометре с мультифотонной ионизацией.

## 5.8 Синтез фуллеренов в пламени с воздействием электрического поля при низком давлении

В работах [98, 99] указывается, что при традиционном способе организации горения значительно увеличить выход фуллеренов практически невозможно. Необходимы новые подходы для решения вопроса с целью повышения эффективности образования фуллеренов в пламени. Предложены следующие способы, которые могли бы повысить выход фуллеренов в пламени: применение топлива с существенно большим соотношением C/H, чем у бензола; введение в начало зоны образования фуллеренов дополнительных реагентов, например  $C_2H_2$ , с одновременным их прогревом; воздействие на пламя электрическим разрядом с целью независимого управления температурой и концентрацией заряженных частиц в зоне образования фуллеренов.

Как известно, пламя по своей природе является квазистатической низкотемпературной плазмой с наличием как положительных, так и отрицательных зарядов, поэтому электрическое поле будет существенно влиять на процессы, протекающие в нем. Что касается плазменного метода получения фуллеренов в электрической дуге, то для него было установлено экспериментально [156-157, 114] и теоретически [157, 114, 158] положительное влияние электронной плотности на эффективность образования фуллеренов в плазме. Установлено, что зависимость скорости образования  $C_{60}$  от температуры и электронной концентрации связана с зависимостью от этих параметров сечения столкновений углеродных кластеров. Экспериментально также было обнаружено, что эффективно фуллерены образуются при наличии в плазме ионизационной неустойчивости самопроизвольной или вынужденной, сопровождающейся изменением концентрации электронов, например в пределах  $10^{10}$ - $10^{11}$  см<sup>-3</sup>.

Хотя условия образования фуллеренов в пламени отличаются от условий их формирования в электрической дуге, но у них есть общее начало – это наличие ионизованных исходных продуктов. Основными параметрами, с помощью которых можно изменять условия горения в целом, являются температура и концентрация электронов. Эти параметры оказывают влияние на заряды промежуточных продуктов горения, а значит и на сечение их столкновений друг с другом. Меняя концентрацию электронов и температуру пламени, можно создавать условия, оптимальные для синтеза фуллеренов. Этого явления можно достичь, воздействуя на пламя электрическим газовым разрядом, который способен как повышать температуру пламени, так и изменять степень его ионизации. Сейчас можно считать бесспорным, что воздействие электрического поля на горение вызывает многочисленные эффекты, которые можно использовать в технологических процессах. Приведем





несколько факторов, которые возникают под действием электрического разряда и могут иметь положительное влияние на образование фуллеренов в пламени. Установлено [159, 160, 79], что наиболее важными малыми радикалами в богатых углеводородных пламенах являются Н, ОН, О и  $\text{CH}_3$ . Одновременно под действием электрического разряда происходит интенсивная наработка в пламени радикалов О, Н, ОН, активно участвующих в процессах разветвления цепных реакций [161-163]. При этом радикал ОН является самым важным окислителем в пламенах. Если учесть, что концентрация ОН резко падает за пределами зоны окисления богатых пламен [79], то его наработка электрическим разрядом за зоной окисления как раз увеличит скорость окисления ПЦАУ в начале зоны желтого свечения и на краю пламени, что замедлит процесс сажеобразования и создаст условия для преимущественного формирования фуллеренов, а не сажи. Известно [164, 165], что плазма, образованная пламенем, обладает хорошей проводимостью и стремится экранировать внешнее электрическое воздействие, поэтому в большей степени действие электрического разряда будет проявляться на периферийной части пламени, что наиболее предпочтительно с точки зрения увеличения выхода фуллеренов на краю пламени [166, 142]. На процесс формирования фуллеренов оказывает влияние и временной фактор. Поскольку синтез фуллеренов происходит в среде отрицательно заряженных ионов – аромеров, то отрицательный потенциал, приложенный сверху пламени, будет препятствовать быстрому перемещению аромеров из зоны формирования фуллеренов и увеличит время их эффективного взаимодействия. Одновременно будет происходить ускорение перемещения положительно заряженных ионов ПЦАУ, являющимися предшественниками аромеров, что будет способствовать более интенсивному образованию аромеров за счет ускорения коагуляционных процессов и ион-молекулярного взаимодействия.

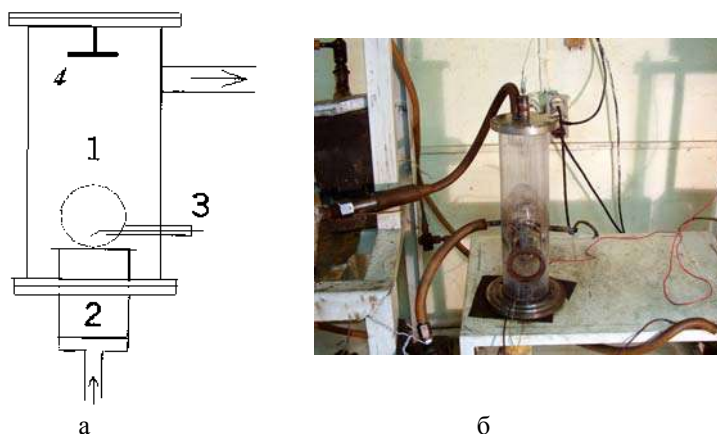
В качестве нового подхода для организации процесса горения с точки зрения повышения выхода фуллеренов был применен метод воздействия на пламя электрического поля [167, 168]. Установлено [144, 158], что на синтез фуллеренов, образующихся в плазме электрической дуги, положительное влияние оказывает электронная плотность и ионизационная неустойчивость, сопровождающаяся изменением концентрации электронов в пределах  $10^{10}$ - $10^{11}\text{см}^{-3}$ . Несмотря на то, что условия образования фуллеренов в пламени отличаются от условий их формирования в электрической дуге, у них есть общее начало – это наличие ионизованных исходных продуктов. Наложение электрического поля на пламя меняет концентрацию электронов и температуру пламени, и создаются условия для повышения выхода фуллеренов.

Была проведена серия экспериментов по исследованию выхода фуллеренов при воздействии на предварительно перемешанное бензол-



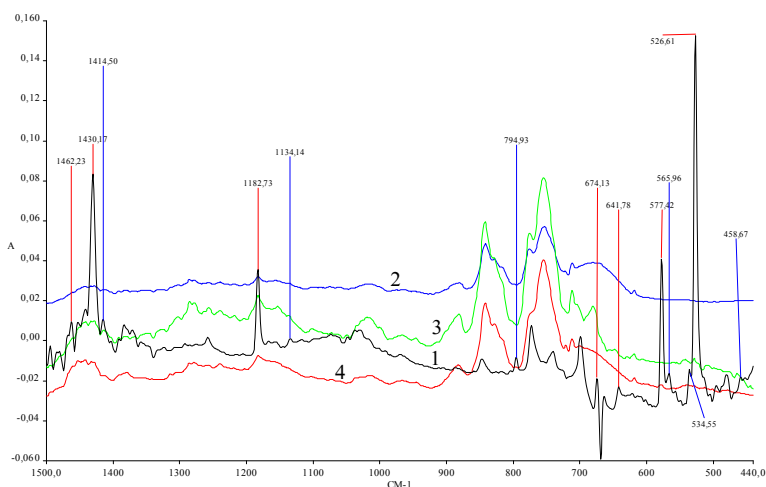
кислород-аргонное пламя продольного электрического поля в области темного, коронного и тлеющего разрядов при следующих условиях [168]:  $C/O = 1,0$ ,  $P = 40$  Торр, расход бензола  $Q_1 = 250 \text{ см}^3/\text{мин}$ , расход кислорода  $Q_2 = 758 \text{ см}^3/\text{мин}$ , расход аргона  $Q_3 = 101 \text{ см}^3/\text{мин}$  (10% от объема горючей смеси), скорость выхода холодной смеси из перфорированного стабилизатора  $V = 18,4 \text{ см/с}$ . Схема и фотография камеры горения приведены на рис. 57 [168].

При данных условиях создавалось устойчивое горение с отрывом фронта пламени от горелки  $\delta = 0,5 \div 0,8 \text{ см}$ . Исследования проводились в диапазоне напряжений  $0,5 - 20 \text{ кВ}$  с электродными системами игла – плоскость и кольцо-плоскость при различных межэлектродных расстояниях, изменяющихся в пределах от 1 до 18 см. Продолжительность одного эксперимента составляла  $\tau = 20$  мин. После завершения эксперимента сажу собирали с камеры горения и с фильтра сажесборника, взвешивали, экстрагировали навеску сажи в бензоле и исследовали физико-химическими методами. Идентификация фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  проводилась по спектрам поглощения, полученных в инфракрасном диапазоне длин волн при исследовании образцов экстрактов сажи на спектрометре ИК-Фурье фирмы Perkin Elmer. Стандартные волновые числа фуллерена  $C_{60}$  состоят из четырех пиков ( $\lambda - 528, 577, 1183, 1429 \text{ см}^{-1}$ ), а фуллерена  $C_{70}$  из одиннадцати пиков ( $\lambda - 458, 535, 565, 578, 642, 674, 795, 1134, 1414, 1430, 1460, \text{см}^{-1}$ ).



**Рис. 57.** Камера горения топлива: а – фотография камеры горения топлива, б – схема камеры горения топлива: 1 – камера горения, 2 – камера перемешивания горючей смеси, 3 – электрозапальник, 4 – верхний электрод [168]

Был установлен факт преимущественного влияния отрицательной полярности на выход фуллеренов по сравнению с положительной полярностью верхнего электрода [168, 169]. Исследования, проведенные при отрицательной полярности верхнего электрода в области темного, коронного и тлеющего разрядов при межэлектродном расстоянии  $H = 18$  см и электродной системе игла – плоскость, показали, что выход фуллеренов существенно не повысился рис. 58 [170].



**Рис. 58.** ИК-спектры сухих экстрактов сажи: 1– эталонный образец фуллеренов C<sub>60</sub>; 2 – при темном разряде ( $U_{x,x.}=0,5$  кВ,  $I=5 \times 10^{-7}$  А); 3 – при коронном разряде ( $U_{x,x.}=2$  кВ,  $I=1 \times 10^{-5}$  А); 4 – при тлеющем разряде ( $U_{x,x.}=20$  кВ,  $I=4 \times 10^{-3}$  А) [168]

При межэлектродном расстоянии  $H = 18$  см верхний электрод расположен на 10-11 см выше верхнего края пламени. При таком расположении электрода действие электрического разряда проявлялось на верхнюю часть пламени, где наблюдается наименьшее количество ионов [170172] и процессы формирования выходных продуктов горения практически завершены. Тлеющий разряд возникал в виде светящегося колеблющегося шнура голубоватого цвета диаметром  $\sim 3$ -10 мм, соединяющего верхний электрод с нижним, через пламя рис. 59 [173].

Расчетная плотность электронов при этом не превышает  $\sim 10^5 \div 10^7$  см<sup>-3</sup>. Ранее было установлено, что оптимальная плотность свободных электронов, обеспечивающих максимум выхода фуллеренов, равна  $\sim 10^9$  см<sup>-3</sup> [158]. Известно [164], если плотность заряженных частиц в

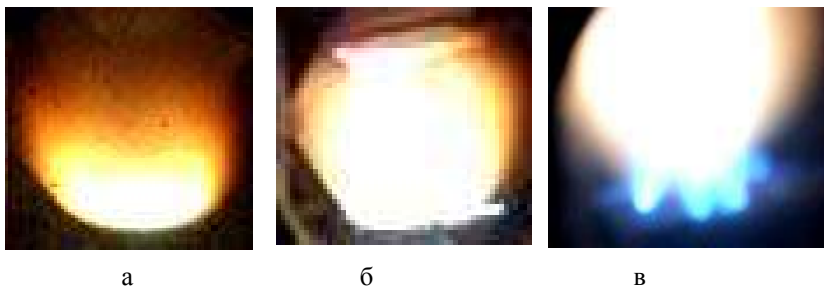
газе очень мала, то они взаимодействуют, в основном, с нейтральными частицами. Такое взаимодействие является короткодействующим, и основную роль в таком ионизованном газе играют парные столкновения. Когда плотность заряженных частиц повышается, постепенно возрастает и роль взаимодействия заряженных частиц друг с другом. Очевидно, что при данных условиях экспериментов плотность заряженных частиц недостаточна, чтобы при межэлектродном расстоянии в 18 см эффективно влиять на образование фуллеренов.



**Рис. 59.** Вид тлеющего разряда при межэлектродном расстоянии  $H=18$  см [173]

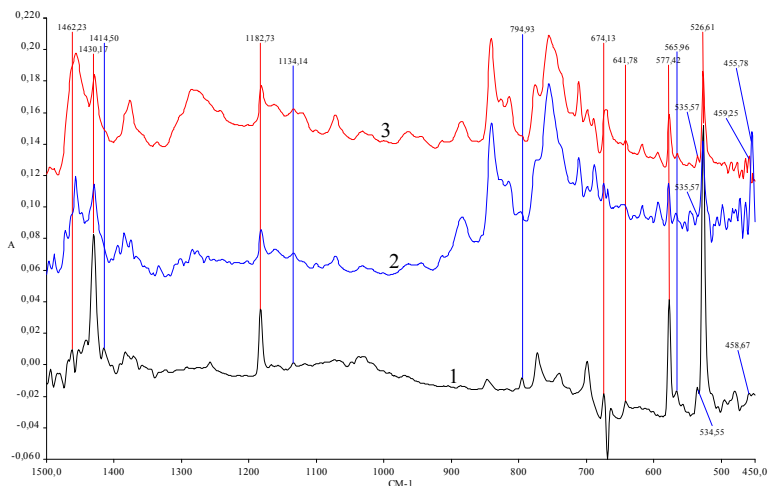
Исследования, проведенные при непосредственном наложении верхнего электрода на пламя, показали повышение выхода фуллеренов [168]. Исследовалось влияние типа электрода и его расположение по высоте пламени, обеспечивающих наибольший выход фуллеренов. Применялся электрод в виде иглы или кольца. Исследования проводили при отрицательной полярности верхнего электрода при условии:  $U_n = 7$  кВ,  $H = 1-9$  см (с шагом в 1 см). При наложении катода на разной высоте пламени, независимо от вида электрода, появлялся тлеющий разряд, вызывающий интенсивное свечение всего объема пламени, и возникал режим устойчивого колебательного процесса в виде высоко энергетических локальных стримеров, приводящих к повышению электронной плотности до значений  $10^9-10^{11}$  см<sup>-3</sup>, что благоприятно для формирования фуллеренов (рис. 60) [23]. При этом средняя температура пламени повышалась до значения  $T = 1200$  °С (без поля  $T = 950$ °С).





**Рис. 60.** Эффект действия тлеющего разряда при наложении катода в виде кольца на среднюю часть пламени: а – вид пламени без разряда, б – при наложении разряда ( $U_n = 7$  кВ), в – стример [173]

Таким образом, при непосредственном наложении верхнего электрода на пламя используется преимущество прикатодной области тлеющего разряда, оказывающее наибольшее воздействие на процессы, протекающие в пламени. Анализ экстрактов сажи методом ИК-спектроскопии показал, что длины волн, соответствующие фуллеренам  $C_{60}$  ( $\lambda - 528, 577, 1183, 1429, \text{ см}^{-1}$ ), проявлялись все без исключения (рис. 61) [168].



**Рис. 61.** ИК-спектры сухих экстрактов сажи при  $d=4$  см: 1- эталонный образец фуллеренов  $C_{60}$ ; ; 2 – электрод игла ( $U_{x.x.}=7$  кВ,  $I=7 \times 10^{-3}$  А); 3 – электрод кольцо ( $U_{x.x.}=7$  кВ,  $I=7 \times 10^{-3}$  А) [168]



Было установлено преимущество кольцевого электрода по сравнению с иглой и показано, что наибольший выход фуллерена  $C_{60}$  от образующейся сажи ( $\beta = 15\%$ ) наблюдался при его наложении на периферийную среднюю часть пламени в области реакционной зоны (таб.12) [168].

Таблица 12

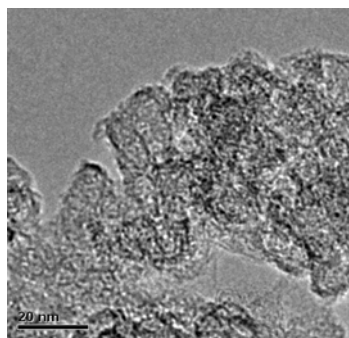
**Выход фуллеренов  $C_{60}$  и растворимой части в зависимости от формы электрода и межэлектродного расстояния  $H$  [18]**

Параметры эксперимента	$H = 6$ см $I = 6,6$ мА $U_n = 7$ кВ		$H = 4$ см $I = 7$ мА $U_n = 7$ кВ		$H = 6$ см $I = 4,5$ мА $U_n = 12,5$ кВ	$H = 4$ см $I = 4$ мА $U_n = 7$ кВ	$H = 1$ см $I = 3,8$ мА $U_n = 5$ кВ	Без поля
Вид электрода	Игла	Кольцо	Игла	Кольцо	Кольцо	Кольцо	Кольцо	-
Выход сажи, мг	0,5879	0,3825	0,3421	0,2245	0,4909	0,3623	0,5284	0,5958
Выход растворимой части, %	65,64	47,54	42,15	62,56	36,68	40,81	24,79	22,55
Выход $C_{60}$ , %	5	13	10	15	2	5	<1	<1

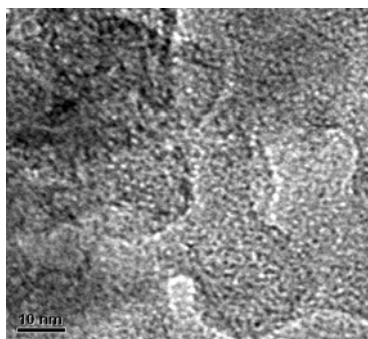
Повышение выхода фуллеренов при наложении кольцевого электрода на периферийную часть реакционной зоны пламени происходит за счет создания тлеющим разрядом условий, соответствующим эффективному синтезу фуллеренов. Это предположение основывается на ранее проведенных исследованиях [134], показывающих, что если нагревать периферийную зону бензольного пламени каким-нибудь внешним источником, например лазерным лучом, который не просто сжигает сажу, а создает такие же условия, как и в середине пламени, то концентрация фуллеренов увеличивается.

Электронно-микроскопические снимки образцов сажи были получены на электронном микроскопе JEM-3010 фирмы JEOL высокого разрешения при ускоряющем напряжении 300 кэВ с увеличением до 1500000 раз. Высокое разрешение микроскопа позволило выявить высокую структурированность полученных образцов сажи, что характерно для фуллереновых образований. Известно, что образующиеся фуллерены адсорбируются на сажевых частицах вместе с полициклическими углеводородами. Микроскопические снимки образцов сажи представлены на рис. 62 [174].

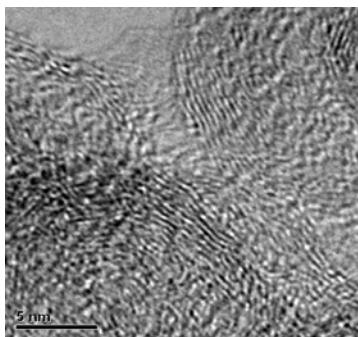




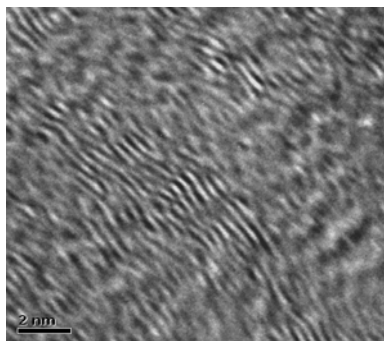
а



б



в



г

**Рис. 62.** Микроскопические фотографии фуллеренсодержащих образцов сажи при различном увеличении [174]

Сажевые образцы состоят из агломератов, состоящих из частиц сферической и несферической формы с присутствием аморфной сажи (рис. 62, а). Также присутствуют сферические наноструктуры диаметром до 2 нм (рис. 62, б). Наблюдаются прямые и изогнутые углеродные структуры, уложенные слоями (рис. 62, в). На рис. 62 (г) при сильном увеличении показано присутствие уложенного слоями углеродистого материала.

Масс-спектрометрическое исследование бензольных экстрактов сажи было проведено на масс-спектрометре ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье производства фирмы Bruker (тип: FT ICR MS Bruker "Apex Qe") с электроспрейной ионизацией. Исследования показали присутствие оксидов фуллеренов  $C_{60}O$ ,  $C_{60}O_2$ ,  $C_{60}O_3$ ,  $C_{70}O$ ,  $C_{94}O$  и наличие



высших фуллеренов ( $C_{74}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ ) [175]. Результаты идентификации фуллеренов по масс-спектрам приведены в таблице 13 [174].

Таким образом, установлено, что выход фуллеренов повышается при наложении электрода (игла или кольцо) непосредственно на пламя при воздействии тлеющего разряда и наибольший выход фуллеренов происходит при использовании электрода в форме кольца при его наложении на среднюю часть фронта пламени.

Таблица 13

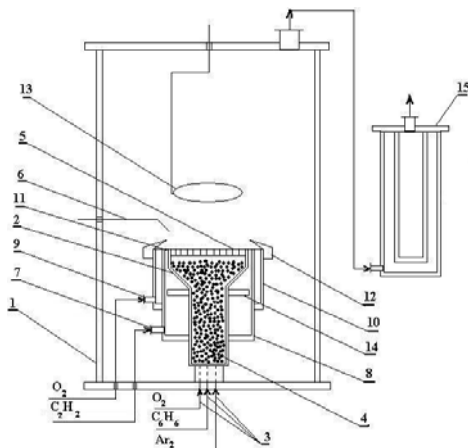
### Результаты идентификации фуллеренов по масс-спектрам [175]

Формула вещества	Масса по расчету, а.е.м.	Масса по спектрам, а.е.м.
$C_{24}$	288,26	288,3
$C_{16}H_{10}$ (пирен, флуорантен)	202,26	202,4
$C_{18}H_{10}$ (циклопентапирен, бензофлуорантен)	226,28	226,4
$C_{20}H_{10}$ (кораннулен)	250,3	250,3
$C_{60}O$	736,66	736,5
$C_{60}O_3$	768,66	768,5
$C_{60}H_2$	722,68	722,5
$C_{70}O$	856,77	856,7
$C_{70}H_2$	842,78	842,6
$C_{74}$	888,81	888,6
$C_{78}$	936,8	936,8
$C_{90}$	1080,99	1081,7
$C_{94}$	1129,03	1128,9
$C_{94}O$	1145,59	1145,5

С целью дальнейшего повышения выхода фуллеренов был применен новый подход в организации процесса горения [176-179]. Исследования проводились на принципиально новой горелке, приведенной на рис. 63 [177]. Суть нового метода заключалась в применении комбинированной горелки с подачей по центральной части через перфорированный стабилизатор предварительно перемешанной фуллеренообразующей бензол-кислород-аргонной смеси. Периферийная часть фуллеренообразующего пламени кольцеобразно нагревалась диффузионным ацетилен-кислородным пламенем при стехиометрическом соотношении ацетилена к кислороду.







а

б

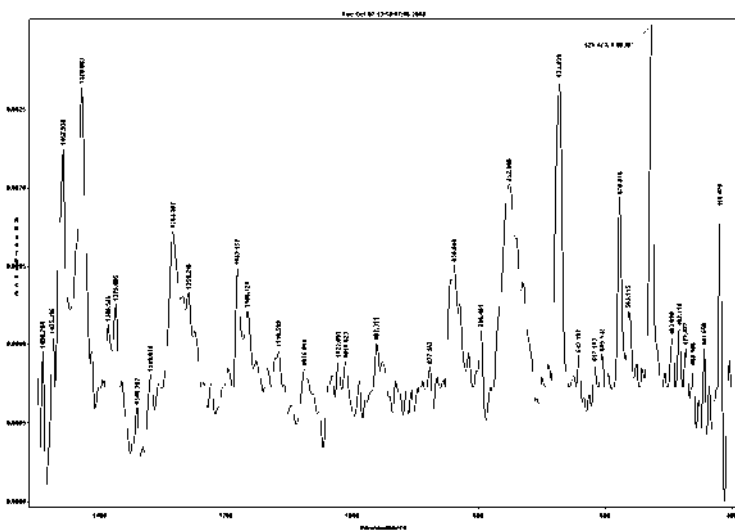
**Рис. 63.** Схема и фотография комбинированной горелки: а – фотография комбинированной горелки, б – схема комбинированной горелки: 1 – камера горения, 2 – камера перемешивания компонентов горения, 3 – каналы подачи компонентов горения, 4 – шарики из инертного материала, 5 – металлический перфорированный 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 [177]

Эксперименты проводились при следующих условиях: соотношение бензола к кислороду  $C/O = 1,0$ , расход бензола  $Q_1 = 138 \text{ см}^3/\text{мин}$ , расход кислорода  $Q_2 = 415 \text{ см}^3/\text{мин}$ , расход аргона  $Q_3 = 55 \text{ см}^3/\text{мин}$  (10% по объему). Скорость выхода холодной бензол-кислород-аргонной смеси из стабилизатора равнялась  $V = 16,9 \text{ см/с}$ . Параметры ацетилен/кислородного диффузионного пламени: расход ацетилена  $Q_4 = 200 \text{ см}^3/\text{мин}$ , расход кислорода  $Q_5 = 500 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Расход ацетилена менялся в пределах от 30 до 50% от объема бензол/кислородной смеси. Давление в системе  $P = 40\text{--}60 \text{ Торр}$ . Исследования проводились с воздействием продольного постоянного электрического поля при отрицательной полярности верхнего электрода при напряжении  $U = 7,0 \text{ кВ}$ . Верхний электрод был изготовлен из вольфрамовой проволоки и имел на конце форму кольца или иглы. Исследования проводились с наложением электрода на среднюю часть пламени в область реакционной зоны. С подачей напряжения при наличии пламени между электродами возникал тлеющий разряд, вызывающий интенсивное свечение объема пламени.



Был снят температурный профиль по высоте средней части пламени при горении бензол-кислород-аргонной с нагревом периферийной части диффузионным ацетилен-кислородным пламенем. За счет воздействия внешнего ацетилен-кислородного пламени температура бензол-кислород-аргонного пламени повышалась в среднем на 50°С в указанном выше диапазоне изменения расхода ацетилена. Измерение проводили хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в чехол из кварцевого стекла. Совместное действие ацетилен-кислородного пламени и тлеющего разряда повышало температуру бензол-кислород-аргонного пламени до 1250°С. Измерение температуры в пламени при совместном действии двух факторов, т.е. электрического разряда и ацетилен-кислородного пламени проводили пирометром.

ИК-спектроскопическое исследование экстрактов образцов сажи, полученных при комбинированном горении без воздействия электрического разряда, показало положительное влияние ацетилен/кислородного пламени на выход фуллеренов. В спектре, показанном на рис. 64, присутствуют все, без исключения, явно выраженные пики, характеризующие фуллерены C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> [177].

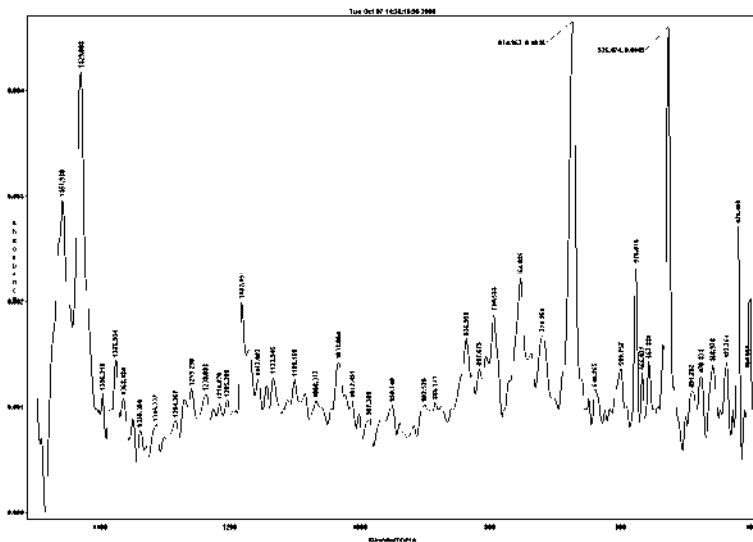


**Рис. 64.** ИК-спектр экстракта сажи при комбинированном горении без воздействия электрического разряда [177]

Наложение на среднюю часть комбинированного пламени электрического разряда показало преимущественное воздействие игольчатого электрода на выход фуллеренов, по сравнению с кольцевым электро-

дом. Здесь наблюдается прямо противоположный эффект влияния игольчатого электрода по сравнению с ранее установленным, когда при горении бензол-кислород-аргонного пламени в обычной горелке было установлено преимущественное влияние кольцевого электрода, опоясывающего пламя в средней части, а не игольчатого [168]. Можно предположить, что промежуточные продукты горения ацетилена, диффундируя внутрь бензольного пламени, вступают во взаимодействие с промежуточными продуктами бензол-кислород-аргонного пламени, в том числе и с ароматическими молекулами, присутствующими в нем, и ускоряют процесс их роста в сторону образования фуллеренов.

При электродной системе игла – плоскость, электрический разряд воздействует на центральную часть бензол-кислород-аргонного пламени, а ацетилен-кислородное пламя на ее периферийную часть. Разделение зон воздействия электрического разряда и ацетилен-кислородного пламени на бензол-кислородное пламя положительно сказалось на синтезе фуллеренов. На ИК-спектре, показанном на рис. 65, присутствуют все пики фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с большой интенсивностью [177].



**Рис. 65.** ИК-спектр экстракта сажи при комбинированном горении с воздействием электрического разряда (электрод игла,  $U_H = 7$  кВ,  $I = 575$  мА) [177]

Показано, что выход фуллерена  $C_{60}$  при комбинированном горении с воздействием электрического разряда на центральную часть пламени при игольчатом электроде с отрицательной полярностью повышается с



15 до 20% [180]. Наложение электрического разряда на комбинированное пламя снижает процентное содержание ПЦАУ, что наблюдается, в частности, по снижению выхода пирена ( $\lambda - 710, 750, 840, 1190, \text{см}^{-1}$ ), и увеличивает выход фуллеренов еще на 2-5% [181].

*Факторы и механизм влияния электрического поля на образование фуллеренов.* Поскольку процесс синтеза фуллеренов осуществляется при пониженном давлении, то необходимо отметить ряд особенностей, характерных для горения при низком давлении. Как известно, при пониженном давлении реакционная зона и фронт пламени предвительно смешанных газов становятся шире, причем увеличение толщины фронта пламени примерно обратно пропорционально давлению (например, при стехиометрическом соотношении, от 0,1-0,2 мм при атмосферном давлении, до 10-20 мм при пониженном давлении) [182].

При этом пламя имеет вытянутую форму и не имеет внешнего конуса из-за отсутствия подсоса воздуха. Основные химические процессы, происходящие в пламенах, горящих при низких давлениях, практически не отличаются от процессов, происходящих при нормальном давлении. Однако, пламена, горящие при пониженных давлениях, будут обладать двумя особенностями:

- в пламенах низкого давления должно наблюдаться уменьшение скорости рекомбинации атомов, поскольку при понижении давления вероятность столкновений уменьшается, а для рекомбинации атомов, образующихся в процессе реакций, необходимы тройные соударения;
- поскольку при уменьшении давления увеличивается время между столкновениями молекул газа, то можно ожидать, что вероятность излучения для молекул, образующихся в возбужденных состояниях, будет превышать вероятность процессов дезактивации при их столкновениях.

Основываясь на механизме влияния электрического поля на процессы в пламени, изложенного в главе 4 (раздел 4.1.3), можно сделать следующее заключение: на процессы, происходящие в пламени, электрическое поле влияет одновременно как посредством ионного ветра и преобразования энергии поля в тепловую, так и прямым воздействием на кинетику химических реакций; при воздействии газового разряда на пламя фактор соударения возрастает на два порядка по сравнению со значениями фактора без воздействия разряда, что оказывает значительное влияние на развитие химических реакций.

В данном случае на пламя, которое представляет неравновесную низкотемпературную плазму, накладывается электрический газовый разряд, который также является низкотемпературной неравновесной плазмой. В неравновесной плазме электронная температура существенно превышает температуру ионов. Это происходит из-за различия в



массах иона и электрона, которое затрудняет процесс обмена энергией. Для пламени это явление характерно для реакционной светящейся зоны. В светящейся зоне протекают основные химические реакции, и происходит быстрее освобождение энергии. Здесь образуются промежуточные соединения, в том числе радикалы типа  $C_2$ ,  $CH$ ,  $HSO$ ,  $OH$  и другие, причем для них могут наблюдаться отклонения от закона распределения Максвелла-Больцмана, что обуславливает аномальное электронное возбуждение. В некоторых случаях может также иметь место прямая хемилюминесценция. В этой области понятие о температуре не имеет прямого смысла. Эффективная поступательная температура  $T_{пост}$  может быть ниже средней температуры, тогда как эффективная температура электронного возбуждения  $T_{эл}$  иногда очень высока, причем обе они изменяются в широких пределах в зависимости от величины энергии возбуждения и природы возбужденных атомов и молекул. При этом высокое электронное возбуждение может сопровождаться повышенной ионизацией [184]. По причине хорошей электрической проводимости плазма, образованная пламенем, стремится экранировать все электрические поля, а разделение положительных и отрицательных зарядов невозможно на расстояние больше дебаевской длины  $d_D$  (радиуса), которая определяет пространственный масштаб разделения зарядов в плазме, и равна [165]:

$$d_D = \left( \frac{k \cdot T_j}{\sum_j \frac{4\pi \cdot e_j^2 \cdot N_j}{}} \right)^{1/2},$$

где  $e_j$ ,  $N_j$ ,  $T_j$  соответственно заряд, плотность и температура частиц типа  $j$ ;  $k$  – постоянная Больцмана.

Это приводит к явлению квазинейтральности плотность отрицательных зарядов с хорошей точностью равна плотности положительных зарядов, а дебаевский радиус примерно равен  $d_D = 10^{-4}$  м [164, 165].

Такая же ситуация наблюдается в электрических газовых разрядах, когда ионы имеют температуру около сотен, а электроны около десятков тысяч градусов [164, 165]. Поэтому при наложении электрического газового разряда на пламя происходит передача энергии на исходные вещества, атомы, радикалы, продукты промежуточных реакций в пламени, в основном, через электронную компоненту плазмы. Это сопровождается в дополнительном возбуждении внутренних степеней свободы атомов и молекул, ионизации и диссоциации, что сопровождается активацией химических реакций в пламени.



Проведенные ранее исследования показали [168, 169], что на выход фуллеренов в пламени при наложении электрического газового разряда влияет межэлектродное расстояние, вид электрода, тип газового разряда и полярность. При продольном интегральном наложении электрического поля, когда межэлектродное расстояние превышает высоту пламени, энергия электронной составляющей плазмы газового разряда главным образом распределяется между углеродными кластерами и наночастицами, находящимися в зоне продуктов горения и являющимися в основном сажевыми частицами. Это приводит к их дополнительной зарядке, перезарядке и увеличению скорости и степени их коагуляции [185]. Энергия электронов плазмы газового разряда передается в основном составляющим продуктам догорания, где основные процессы, в том числе и с участием ионов, практически завершены. В этом случае в результате экранирования поля газового разряда заряженными частицами, имеющимися в области догорания, напряжённость поля в реакционной зоне и в области подготовки будет близка к нулевой, то есть разряд практически не оказывает влияния на процессы, происходящие внутри пламени [171]. Используя известное уравнение Пуассона, оценим плотность заряженных частиц в режиме темного и коронного разрядов [164]. Напряженность поля пространственного заряда есть  $E \sim 4\pi\rho d$  или  $U^* \sim 4\pi\rho d^2 = 4\pi n_e e d^2$ . Откуда для межэлектродного расстояния  $d=18$  см имеем:

– при темном разряде ( $U_p = 0,5$  кВ)

$$n_e \sim \frac{U^*}{4\pi \cdot e \cdot d^2} = 9 \cdot 10^5, \text{ см}^{-3}, \quad (1)$$

– при коронном разряде ( $U_p = 2$  кВ)

$$n_e \sim \frac{U^*}{4\pi \cdot e \cdot d^2} \sim 3 \cdot 10^6, \text{ см}^{-3}, \quad (2)$$

где  $\rho$  – плотность заряда;  $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  СГСЭ – заряд электрона;  $d$  – межэлектродное расстояние, см;  $U^* = U/300$  – напряжение в абсолютных единицах ( $1\text{В} = 1/300$  абс.ед.);  $n$  – фиксированное значение плотности электронов,  $\text{см}^{-3}$ .

Ранее было установлено [158], что для эффективного образования фуллеренов оптимальная плотность электронов составляет  $\sim 10^9 \text{ см}^{-3}$ .



Очевидно, что плотность заряженных частиц в режиме темного и коронного разрядов, рассчитанная по формулам (1) и (2), не достаточна для интенсивного выхода фуллеренов. Тлеющий разряд возникал в виде светящегося колеблющегося шнура голубоватого цвета диаметром  $\sim 3\text{-}10$  мм, соединяющего верхний электрод с нижним, через пламя (рис. 60, б).

При начальном напряжении  $U_n \geq 10$  кВ появлялась неустойчивость разряда, обусловленная локальным перегревом пламени и уменьшением в этой области электрического сопротивления, сопровождающаяся появлением стримеров – светящихся линий, прошивающих пламя и замыкающихся на нижнем электроде. Стример образуется, когда в лавине содержание электронов во много раз превышает величину в  $10^8\text{-}10^9$  см $^{-3}$  [164, 165]. Значительная плотность электронов возникала только вначале эксперимента и в очень узкой области действия стримера, что не обеспечивало достаточно выгодных условий для образования фуллеренов. Поэтому исследования в области темного, коронного и тлеющего разрядов при межэлектродном расстоянии выше высоты пламени ( $H = 18$  см) не дали существенного увеличения выхода фуллеренов. Анализ спектров поглощения образцов сажи показал, что длины волн, соответствующие фуллеренам  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , проявляются с малой интенсивностью (рис. 58) [168].

Как известно [14], 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. Тем самым осуществлялось прямое (кинетическое) влияние тлеющего разряда на макроскопические параметры горения за счет создания напряженности, достаточной для заметного разделения зарядов именно в реакционной зоне и в зоне внутреннего конуса пламени. При наложении катода непосредственно на верхнюю часть пламени или по центру пламени появлялось интенсивное свечение всего объема пламени (рис. 60, а, б) [180].

Тлеющий разряд и углеводородное пламя обладают специфическими свойствами низкотемпературной неравновесной плазмы, что проявляется при их взаимодействии друг с другом. Тлеющий разряд увеличивает ионизацию пламени. При этом электроны, ионы, радикалы и нейтральные частицы могут вести независимо друг от друга – иметь разные скорости и температуры, взаимодействовать сразу со многими частицами, что сопровождается появлением новых явлений, например, волн и возникновения режима устойчивого



колебательного процесса в виде высоко энергетических локальных стримеров (ионизационная неустойчивость), приводящих к повышению электронной плотности (рис. 60, в) [177].

Особенность стримеров заключается в том, что при достижении головкой стримера анода от анода начинает развиваться более мощный катодонаправленный стример, практически несущий потенциал анода. На его фронте развиваются очень высокие напряженности поля, интенсивно ионизирующие продукты горения. Фронт волны распространяется с фазовой скоростью  $\sim 10^9$  см/с (хотя скорость самих электронов примерно на порядок ниже). Значительную роль при этом играет фотоионизация, возникающая в связи с возбуждением атомов и молекул электронным ударом в сильном поле вблизи головки стримера. В процессе дезактивации некоторые атомы и молекулы испускают резонансные фотоны, которые за счет переноса излучением могут распространяться далеко от головки стримера и создавать условия для образования вторичных лавин. После достижения стримером катода возникает ярко светящийся нитевидный канал, который называют искрой. Длительность искрового пробоя – порядка 100 мс, затем весь процесс повторяется заново. Если ток у стримера равен  $\sim 10^{-2} \div 10^{-4}$  А, то в искровом канале он может достигать  $10^4 \div 10^5$  А, при этом плотность электронов в искровом канале может достигать величины  $\sim 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, а температура – 2 эВ [164, 165]. При таких параметрах проводимость определяется кулоновскими столкновениями и не зависит от плотности электронов. В образовавшемся искровом канале интенсивно выделяется джоулево тепло, повышающее температуру пламени.

Как известно, перемещение любого заряда в промежутке индуцирует смещение зарядов во всей электрической цепи [171]. Поэтому ток во внешней цепи равен полному току в пламени между катодом и анодом при тлеющем разряде. Зная экспериментально замеренные значения тока  $I$ , можно оценить количество носителей заряда, обеспечивающих величину тока в пламени:

$$n_e = \frac{I}{e \cdot \bar{V}_e \cdot S}, \quad (3)$$

где  $S$  – поверхность поперечного сечения пламени, см<sup>2</sup>;  $\bar{V}_e$  – средняя скорость электронов, см/с;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – заряд электрона;  $n_e$  – число носителей заряда.

Так как скорость электронов на несколько порядков превышает скорость ионов, то можно считать, что основную роль в проводимости





пламени играют электроны. В процессе соударений с частицами в пламени электроны приобретают некоторую среднюю, дрейфовую скорость  $\bar{V}_e = 10^6$  см/с [164, 165, 171, 185]. По формуле (3), учитывая принятое допущение, рассчитаем плотность электронов в пламени при тлеющем разряде в зависимости от межэлектродного расстояния  $d = 9 \div 4$  см и экспериментальных значениях  $I = 0,007 \div 0,6$  А,  $S = 3,14; 8,04$  см<sup>2</sup> [69]. Расчетная плотность электронов находится в диапазоне  $n_e = 10^9 \div 10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Полученная величина плотности электронов и возникающая в пламени ионизационная неустойчивость в соответствии с существующей гипотезой о положительном влиянии этих параметров на формирование фуллеренов [166, 114, 158] способствуют повышению выхода фуллеренов в пламени. Анализ экстрактов сажи методом ИК-спектроскопии показал, что длины волн, соответствующие фуллеренам C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, проявлялись все без исключения (рис. 61) [168].

Экспериментальные исследования [168, 169, 174, 186] показали, что кольцевой катод способствует большему выходу фуллеренов по сравнению с иглой. Максимальный выход фуллеренов C<sub>60</sub> наблюдался при наложении кольцевого катода на центральную область пламени ( $d = 4$  см) и равнялся  $\beta = 15\%$ . При наложении катода (игла, кольцо) на верхнюю часть пламени выход фуллеренов C<sub>60</sub> снижался и составлял  $\beta = 5 \div 10\%$ . Наименьший выход фуллеренов C<sub>60</sub> ( $\beta \leq 1\%$ ) наблюдался при воздействии катода на предпламенную зону при межэлектродном расстоянии  $d = 1$  см. Эффект влияния электрического поля на синтез фуллеренов, в зависимости от расположения электрода в пламени, предварительно описан выше. В верхней части пламени наблюдается наименьшее количество ионов [170-172] и процессы формирования выходных продуктов горения практически завершены, что может служить одной из причин неэффективного влияния газового разряда на выход фуллеренов при наложении электродов на верхнюю часть пламени. При наложении катода на предпламенную зону, где находятся еще не активированные исходное топливо и окислитель, энергия тлеющего разряда ионизует молекулы, но в реакционной зоне, по-видимому, происходит самоорганизация горения по обычной схеме. Во фронте пламени (примерно средняя часть пламени) протекают основные химические реакции, происходит наибольшая ионизация и активация молекул исходного топлива и окислителя. Эта зона является наиболее благоприятной с точки зрения воздействия тлеющего разряда на условия формирования продуктов горения, в том числе и фуллеренов. Повышение выхода фуллеренов при наложении кольцевого электрода на среднюю область пламени можно объяснить с



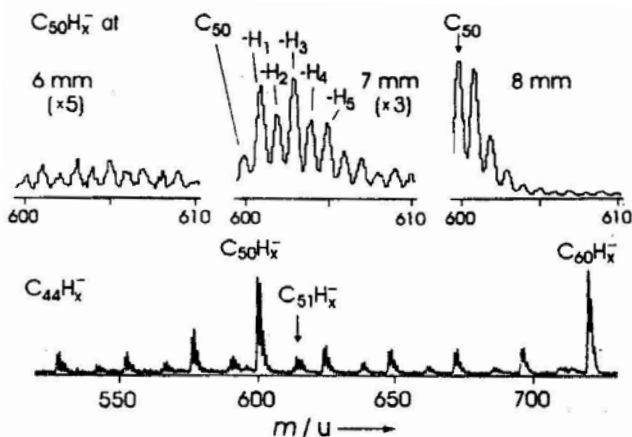
позиции процессов, происходящих в пламенах при синтезе фуллеренов. Определено [134], что фуллерены, в основном, образуются в центре пламени, где температура значительно выше ( $T_{\text{макс}} = 2200 \text{ K}$ ), чем на краю. Сажевые частицы в центре пламени не образуются, однако на краю наблюдается их значительный рост. Если энергетически воздействовать на периферийную зону пламени внешним источником и создать температурные условия, аналогичные центральной части пламени, то выход фуллеренов увеличивается. Это явление наблюдается при наложении тлеющего разряда, который значительно повышает энтальпию и ионизацию пламени, что проявляется в расширении зоны свечения (рис. 60 а, б), способствующей эффективному синтезу фуллеренов. Известно [79, 166, 134], что синтез фуллеренов происходит в среде отрицательно заряженных ионов аромеров, предшественниками которых являются, как правило, положительные ионы ПЦАУ. Тлеющий разряд значительно увеличивает скорость и степень ионизации и диссоциации, образующихся в пламени ПЦАУ, что приводит к росту количества и скорости образования аромеров, являющихся метастабильными компонентами с высокой химической активностью. Учитывая также увеличение количества соударений за счет роста относительной скорости движения ионов и электронов в пламени под воздействием приложенной разности потенциалов, можно предположить, что все это создает наиболее благоприятные условия для синтеза фуллеренов путем мономолекулярных реакций с согласованным отщеплением атомов водорода на периферии аромеров по механизму «застежки-молнии» [79, 183].

Электроны, эмитируемые с игольчатого катода, помещенного в центральную часть пламени, будут распространяться конусом в центре пламени и не в такой степени влиять на внешние края пламени, как это происходит при кольцевом электроде. При игольчатом электроде возникает большая неравномерность обработки объема пламени эмитируемыми электронами, по сравнению с кольцевым электродом, в котором катодное пятно, перемещаясь по кольцу, создает ионизационную неустойчивость по объему пламени. Влияние тлеющего разряда с игольчатым катодом на центр пламени с целью повышения выхода фуллеренов, по-видимому, не так эффективно, как влияние на периферийную область кольцевым катодом. Резюмируя вышеизложенное, можно сделать заключение, что электрическое поле вызывает многочисленные эффекты в пламени, основными из которых, воздействующими на синтез фуллеренов, являются повышение плотности электронов и возникновение ионизационной неустойчивости.



## 5.9 Механизм образования фуллеренов

Несмотря на то, что процесс получения фуллеренов в пламени является наиболее эффективным методом, однако вопросы, связанные с пониманием механизма образования фуллеренов, остаются еще открытыми. Было установлено, что образование фуллеренов конкурирует с процессом сажеобразования и тесно связано с механизмом формирования полициклических ароматических углеводородов [79, 81, 124, 131, 140, 141, 148-152, 187]. Результаты исследований показали, что присутствие концентрационных профилей полициклических ароматических углеводородов (ПЦАУ) с молекулярным весом свыше 300 а.е.м. в предварительно перемешанных бензол/кислородных пламенах способствует интенсивному образованию фуллеренов [140, 152]. На рис. 66 приведен масс-спектр отрицательно заряженных ионов, взятый из зоны образования фуллеренов бензол/кислородного пламени [79]. Этот диапазон массовых чисел массы составляет примерно от  $C_{44}$  до  $C_{60}$ .



**Рис. 66.** Масс-спектр отрицательно заряженных ионов предшественников фуллеренов с  $(C_{2n}H_x)$  четным количеством атомов и с  $(C_{2n+1}H_x)$  нечетным количеством атомов. Наверху: масс-спектр  $C_{50}H_x^-$  на увеличивающемся расстоянии от горелки; внизу:  $C_{44}H_x^-$  до  $C_{60}H_x^-$  на расстоянии горелки, которое составляет 7 мм [79]

Интенсивность сигналов уменьшается в направлении  $C_{60}H_x^- \approx C_{50}H_x^- > C_{2n}H_x^- > C_{2n+1}H_x^-$ , где  $x$  колеблется от нуля и примерно до 7 для ионов с четным количеством атомов углерода и от 1 до 7 с нечетным количеством (рис. 66). В верхней части рис. 66 показан рост

группы  $C_{50}H_x^-$  через 2 мм в пламени. При 6 мм масс спектр состоит из слабых сигналов всех масс, которые не сильно отличаются по интенсивности. С увеличением высоты отбора пробы в пламени происходит нарастание сигнала. Однако сигналы, принадлежащие ионам, содержащим водород, снова уменьшаются и, в конце концов, полностью исчезают (кроме  $C_{2n+1}H^-$  с нечетным количеством атомов). В конечном итоге остаются только фуллерены, не содержащие водород, с четным количеством атомов.

Существуют разные подходы по объяснению механизма образования ПЦАУ и фуллеренов с наличием большого количества экспериментальной информации, позволяющей проводить тестирование кинетических моделей образования высших ПЦАУ и фуллеренов при горении алифатических и ароматических углеводов [124, 136, 152, 188-198]. Процесс образования продуктов (ПЦАУ, фуллеренов, сажи и др.) при горении является быстропотекающей реакцией, в которой за время от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  с образуется твердая фаза. При этом конверсия углеводородного топлива приводит к многократному увеличению атомного веса образующихся частиц (например, для бензола: от 78 до 720 а.е.м. ( $C_{60}$ ), 840 а.е.м. ( $C_{70}$ ) и более). В настоящее время имеется существенный прогресс в понимании механизмов образования и дальнейшего роста ПЦАУ вплоть до фуллеренов на основе различных кинетических моделей [199].

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. Кинетическая схема процесса горения включает следующие основные стадии [200, 201]: 1) горение исходного топлива с образованием ацетилена; 2) формирование более крупных молекул и радикалов и, в конечном счете, малых ароматических молекул; 3) рост ароматических молекул за счет присоединения к ним молекул ацетилена; 4) коагуляция ПЦАУ молекул и радикалов; 5) ионно-молекулярные реакции.

Важнейшим промежуточным продуктом горения, с точки зрения образования ПЦАУ, является ацетилен, образующийся при высокотемпературном окислении любых углеводородных топлив. Условия образования ацетилена и его участие в реакциях горения зависит от исходного топлива и от степени детализации кинетических моделей, учитывающих разное количество элементарных реакций, ответственных за процесс горения. Необходимо отметить, что для углеводородных топлив, содержащих ароматические кольца, (например, бензола, толуол и др.), участие молекул ацетилена при формировании первого



ароматического кольца и образования первых, малых ароматических молекул в бензол/кислородном пламени можно не рассматривать [200].

Дальнейший рост ПЦАУ после формирования первого ароматического кольца связан с взаимодействием ароматических радикалов с молекулами ацетилена. Процесс описывается так называемым НАСА-механизмом (H-abstraction-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-addition) [202-204], который, с одной стороны, является упрощением кинетического механизма роста ароматической структуры ПЦАУ молекул, а с другой – достаточно точно представляет путь формирования ароматических колец: отрыв атома Н при взаимодействии ароматической молекулы А<sub>n</sub> с атомами водорода и дальнейшее присоединение С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> к образующемуся ароматическому радикалу R<sub>n</sub>. Разрушение ароматических молекул и радикалов происходит при их взаимодействии с атомами О и молекулами О<sub>2</sub>, соответственно [205].

Следует отметить, что пятичленные кольца являются важными составляющими элементами некоторых молекул ПЦАУ (например, для кораннулена С<sub>20</sub>Н<sub>10</sub> и др.) [136]. Как известно, все фуллерены, помимо гексагональных углеродных ячеек, содержат 12 пентагональных ячеек. Предполагается, что образование ПЦАУ, содержащих пятичленные кольца, очень важны для синтеза фуллеренов, так как пятичленное кольцо вводит кривизну, необходимую для закрытия фуллеренов [141, 79]. Согласно кинетической модели Рихтера, плоские ПЦАУ будут продолжать расти до образования сажи, в то время как искривленные ПЦАУ будут расти до тех пор, пока они не образуют закрытый фуллерен.

Одним из основных механизмов формирования ароматических молекул, содержащих пятичленные кольца (арил-5), является окисление шестичленных ароматических колец (арил-6) в окси-ПЦАУ (арил-6-О) при их взаимодействии с О<sub>2</sub> и последующее разложение арил-6-О на арил-5 и СО [200, 201]. Дальнейшее взаимодействие арил-5 с ацетиленом образует ПЦАУ с нечетным числом атомов С в молекуле. Расчет равновесного состояния показывает, что для формирования пятичленных колец наиболее благоприятны высокая температура и низкое давление, при которых энтропия, возникающая в результате отщепления водорода, становится сильным движущим фактором [95]. Исследование образования пятичленных колец в результате реакций окисления [206] и внутримолекулярных перегруппировочных реакций в пламени [136, 207], может быть отправной точкой для объяснения механизма синтеза фуллеренов в пламени.

На основе механизма реакции роста молекулярного веса, включая добавление С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>, был вычислен равновесный выход ПЦАУ и фул-

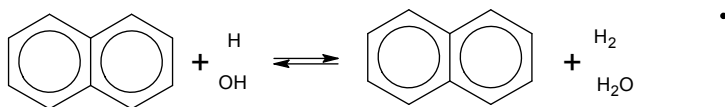


леренов [190, 136] и разработан кинетический механизм для получения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , включающий 1160 реакций и 325 химических веществ [124, 191, 208, 209]. Предлагаемая модель формирования фуллеренов рассматривает механизм поэтапного добавления ацетилена в изогнутый ПЦАУ с последующим удалением водорода и замыканием колец. При этом образование фуллеренов объясняется последовательным увеличением изогнутых структур, т.е. ПЦАУ, содержащих пяти- и шестичленные кольца. Показано, что межмолекулярные перемещения могут оказывать влияние на формирование фуллеренов. В этом процессе ПЦАУ, обогащенные водородом, химически наиболее активны.

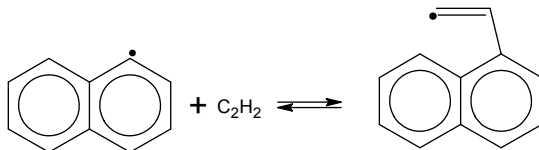
*Кинетический механизм* образования фуллеренов можно разделить на две стадии: первая стадия включает процесс последовательного образования ПЦАУ с присоединением молекул ацетилена и отщеплением водорода [124], вторая стадия – механизм образования фуллеренов, включающий 123 элементарных реакции и 83 вида химических веществ [191, 208, 209].

Механизм формирования ПЦАУ включает пять основных типов реакций:

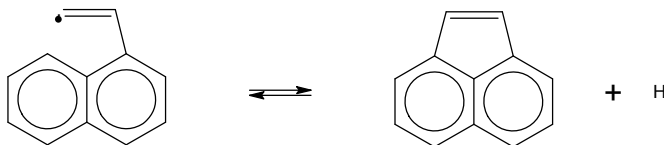
– Н отщепление и переход в арил радикал по типу



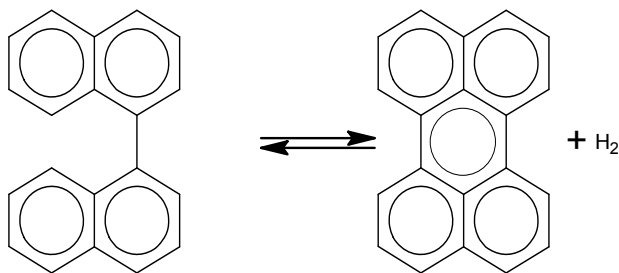
– присоединение  $C_2H_2$  к арилу радикалу с образованием продукта по реакции



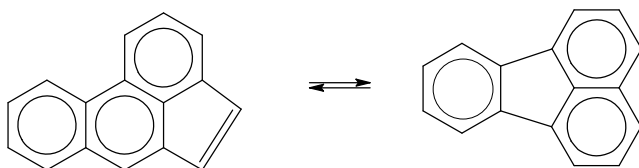
– реакции с замыканием кольца и образованием пятичленного кольца с отщеплением Н



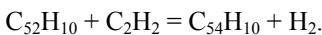
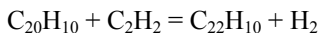
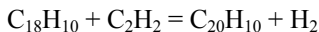
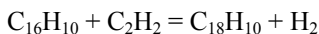
– дегидрогенизация и закрытие кольца



– внутримолекулярные перегруппировки с образованием молекулы флуорантена



Дальнейший механизм образования фуллерена  $C_{60}$  от исходной молекулы флуорантена  $C_{16}H_{10}$  проходит в последовательном присоединении молекулы  $C_2H_2$  с отщеплением водорода через промежуточное образование кораннулена  $C_{20}H_{10}$ , в центре которого находится пятичленное кольцо, по схеме:



В последующем, начиная с молекулы  $C_{54}H_{10}$ , происходит вначале внутримолекулярная перегруппировка, затем замыкание пятичленного кольца с дегидрогенизацией и образованием молекулы  $C_{54}H_8$ . Завершающий механизм формирования фуллерена  $C_{60}$  происходит через последовательное присоединение  $C_2H_2$ , начиная с  $C_{54}H_8$  с внутримо-



лекулярным замыканием пятичленных колец и дегидрогенизацией по схеме



Приведенный механизм может иметь преимущественное значение при синтезе фуллеренов с воздействием на бензол-кислород-аргонное пламя внешним ацетилен-кислородным пламенем и наложением электрического поля, как это показано в [177]. В пользу приведенного механизма говорят следующие факты. При горении бензол-кислород-аргонного пламени наработка  $\text{C}_2\text{H}_2$ , необходимого для синтеза фуллеренов, происходит не сразу, а на некотором расстоянии от горелки. С воздействием ацетилен-кислородного пламени присутствие молекул  $\text{C}_2\text{H}_2$  обеспечивается сразу, которые в результате диффузионных процессов поступают в бензол-кислород-аргонное пламя на меньшей высоте от горелки и изначально создают условия для синтеза фуллеренов. Если принять во внимание и такой факт, как образование фуллеренов в ацетилен-кислородном пламени, то установлено [141], что первый концентрационный пик по выходу фуллеренов появляется на высоте 6 мм от горелки, а второй – на высоте 20 мм (раздел 5.7). Для бензол-кислород-аргонного пламени эти значения, соответственно, равны 12 и 70 мм. Следовательно, в бензол-кислород-аргонном пламени при взаимодействии с ацетилен-кислородным пламенем фуллерены начинают формироваться значительно раньше и на меньшей высоте от горелки. Следующим фактом положительного влияния на принятый механизм синтеза фуллеренов является интенсивная наработка под действием электрического разряда радикалов Н, ОН и О [161-163], необходимых для окислительных процессов при образовании арил радикалов на начальной стадии формирования фуллеренов. Как известно, концентрация окислительных радикалов значительно падает за пределами зоны окисления и в большей степени падает концентрация наиболее активного радикала ОН. Их дополнительная наработка за зоной окисления при воздействии тлеющего разряда значительно интенсифицирует процесс окисления ПЦАУ, тем самым замедляя сажеобразование, и создает условия для преимущественного формирования фуллеренов.

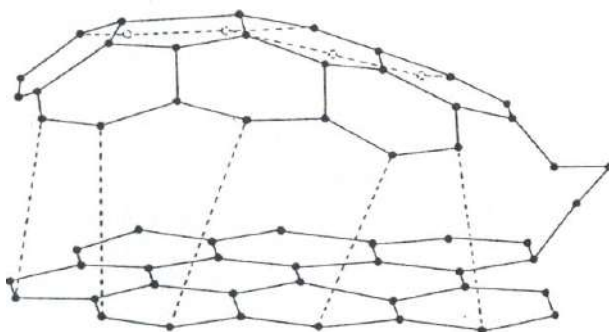
*Коагуляционный механизм* описывает взаимодействие между двумя ПЦАУ частицами (молекула/радикал+радикал) с образованием ПЦАУ димера (С-С связи между двумя частицами) с последующей дегидрогенизацией димера и закрытием кольца [210, 211]. В отличие от общего коагуляционного механизма в так называемом *zipper-*





механизме, который является разновидностью коагуляционного механизма, бимолекулярное взаимодействие двух ПЦАУ частиц сопровождается отщеплением от их периферии нескольких атомов водорода. При этом одновременно образуется несколько С-С связей и соответствующее количество пентагональных и гексагональных ячеек [79, 135]. В данной разновидности коагуляционного процесса рост ароматических молекул носит необратимый характер [200].

*Zipper*-механизм играет важную роль при формировании фуллеренов [79, 136, 141, 187]. Процесс начинается с образования сэндвичеподобной конфигурации двух периконденсированных ПЦАУ молекул, как показано на рис. 67 [141].



**Рис. 67.** *Zipper*-механизм образования фуллеренов из двух ПЦАУ с отщеплением атомов H на периферии [141]

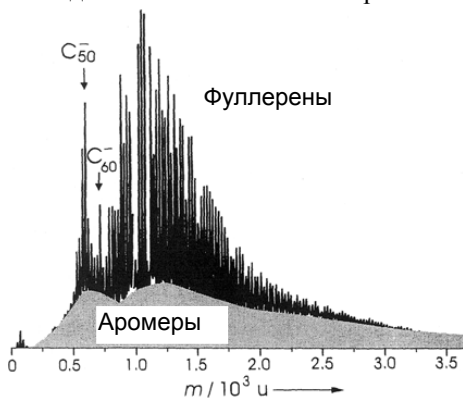
Дегидрогенизация периферийных атомов С приводит к установлению между ними С-С связей, формирующих 12 пентагональных ячеек независимо от размера молекул при условии, что они больше или равны коронену ( $C_{24}H_{12}$ ). Одновременно с образованием пентагональных ячеек происходит их локализация в энергетически наиболее выгодных позициях, к примеру методом перераспределения пирациклена [141].

При оценке кинетических параметров *zipper*-механизма следует учитывать тот факт, что с ростом массы ПЦАУ радикалов различие в их поведении по сравнению с поведением молекул той же структуры исчезает [195]. Если для пар фенил/бензол и нафтил/нафталин наблюдается значительно более низкая концентрация радикалов и ее более поздний максимум, то концентрационные кривые больших ПЦАУ радикалов практически не отличаются от соответствующих кривых для ПЦАУ молекул. Поэтому можно предположить, что и различия в реакционных способностях между большими ПЦАУ ради-



калами и молекулами одинаковой структуры при больших температурах также незначительны.

Было сделано еще одно важное наблюдение относительно предшественников фуллеренов – это присутствие в масс-спектре непрерывного фона отрицательных ионов в диапазоне массовых чисел менее, чем 500 а.е.м., до значений значительно выше, чем  $2 \times 10^3$  а.е.м. [79]. Это так называемые аромеры (ароматические олигомеры) – отрицательно заряженные ионы, являющиеся продуктами реакции между двумя ПЦАУ. Аромеры представляются как богатые водородом ПЦАУ частицы с относительно низким уровнем структурного уплотнения, прямые предшественники фуллеренов [79, 144]. Открытие прямых прекурсоров фуллеренов стало возможным потому, что в одном и том же диапазоне масс фуллерены легко образуют отрицательные ионы в противоположность ПЦАУ. Аромеры являются метастабильными компонентами с высокой химической активностью, которые легко обнаруживаются в непрерывных масс-спектрах. Вид последних отличается от спектра плоских ПЦАУ наличием непрерыв-



**Рис. 68.** Общий вид масс-спектра отрицательных ионов фуллеренов с непрерывным фоном отрицательно заряженных аромеров в бензол-кислородном пламени [79]

ного фонового спектра и отсутствием дискретных пиков. Этот непрерывный спектр масс появляется всегда как переходная форма, когда образуются фуллерены или сажа (рис. 68) [79].

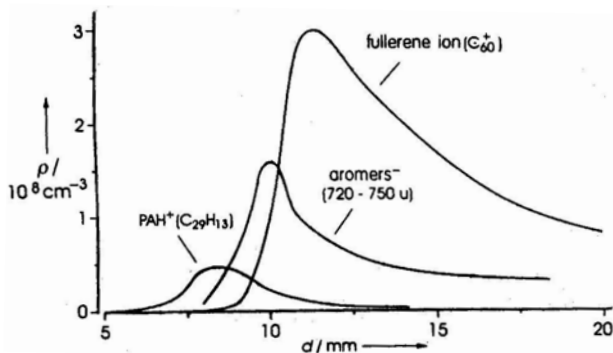
Было установлено, что на графике интенсивности интегрированного сигнала вдоль диапазона массовых чисел 720-750 а.е. м. вместе с интенсивностью профиля ПЦАУ иона и  $C_{60}^+$  присутствует профиль отрицательных ионов (рис. 69) [79]. Компоненты, которые вызывают этот фон, скорее всего

предшественники фуллеренов. Этот ранее неизвестный класс больших частиц в пламенах богатых топливом был назван «аромерами» (ароматические олигомеры) [79].

Наличие стабильного фона отрицательных ионов аромеров указывает на то, что они имеют множество пятичленных колец, в том числе смежных, что увеличивает их электронное родство [79]. Известно, что ионы ПЦАУ, содержащие большое количество H, могут вызывать



образование дискретных массовых пиков. Это означает, что они не теряют водород в масс-спектрометре, даже если среди них находятся некоторые очень большие образцы, обладающие множеством внутренних степеней свободы. Аромеры ведут себя в масс-спектрометре как «метастабильные ионы» и для них характерны интрамолекулярные процессы, дающие непрерывный спектр. Это подразумевает, что аромеры не могут быть плоскостными (планарными) подобно ПЦАУ ионам, но должны при этом обладать структурами, которые облегчают потерю  $H_2$ . Все это приводит к тому, что они начинают играть роль предшественников фуллеренов.



**Рис. 68.** Профиль интенсивности аромеров в диапазоне 720-750 ед. (интенсивность изображена произвольно) подогнана под число профилей плотности больших ПЦАУ и  $C_{60}$  [79]

В процессе формирования аромеров и фуллеренов заметную роль могут играть *ионно-молекулярные реакции* [79, 160, 187]. Заряженные компоненты образуются практически во всех углеводородных пламенах, причем молярная доля ароматических ионов обычно около  $10^{-9}$ - $10^{-10}$ , а молярная доля нейтральных копий составляет примерно  $10^{-3}$  ÷  $10^{-6}$ , что на  $10^4$  ÷  $10^6$  выше концентрации ионов [17, 195].

Известно, что синтез фуллеренов происходит в среде отрицательно заряженных ионов аромеров, предшественниками которых являются, как правило, положительные ионы ПЦАУ [196-198]. Положительные ионы возникают благодаря химической ионизации:  $CH + O \rightarrow CHO^+ + e$  с последующей перезарядкой  $CHO^+$  на молекулах воды:  $CHO^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + CO$  [212, 213]. Образование положительно заряженных ароматических ионов ПЦАУ $^+$  происходит в результате перезарядки  $H_3O^+$  на соответствующих периконденсированных ПЦАУ молекулах [213]. Отрицательно заряженные ионы генерируются в результате

диссоциации или ассоциативного присоединения электронов [159, 160, 172]. Несмотря на то, что в углеводородных пламенах максимум концентрации отрицательных ионов за счет диффузионных эффектов сдвинут по отношению к максимуму положительных ионов в сторону горелки [2, 49, 50], считается, что концентрация отрицательных ионов (электронов) в каждый момент времени равна концентрации  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

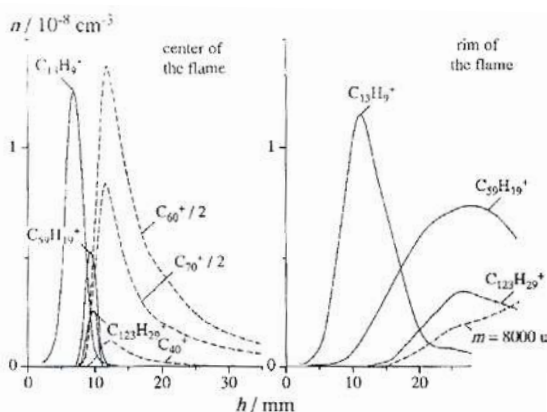
При росте числа атомов углерода в ПЦАУ их концентрационные профили сдвигаются на большее расстояние от горелки с увеличением степени ионизации примерно от  $0,2 \cdot 10^{-4}$  – для  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$  до  $0,5 \cdot 10^{-3}$  – для  $\text{C}_{59}\text{H}_{19}$ , что находится в качественном согласии с вероятным ростом потенциала ионизации (см. гл. 2, раздел 2.3 рис. 13) [131, 159, 172]. Фактически нет разницы в относительной форме и положении профилей ионизованных и нейтральных ПЦАУ, и ведут они себя подобно нейтральным копиям, что характерно и для аромеров. Это указывает на то, что нет слишком быстрой скорости роста больших ионов по сравнению с нейтральными ПЦАУ [79, 134]. Однако для малых ионов углеводородных радикалов реакции ион-молекулярного роста протекают намного быстрее, чем реакции роста соответствующих нейтральных молекул и для ионов требуется меньше реакционных стадий в механизме текущих реакций для такого же увеличения массы [134, 159, 160]. Известно, что основным каналом роста структуры ПЦАУ<sup>+</sup> является реакция присоединения  $\text{C}_2\text{H}_2$  к ароматическому радикалу с константой скорости, на два порядка превышающей соответствующую величину для присоединения  $\text{C}_2\text{H}_2$  к ПЦАУ радикалу [172].

Так как образование фуллеренов является частью общего процесса наращивания ПЦАУ частиц, то можно предположить комбинированный процесс роста фуллеренов, включающий НАСА-механизм, коагуляционный механизм и в виде *zipper*-механизма, а также ионно-молекулярный механизм, хотя при определенных условиях может преобладать один из них [79, 124, 187, 199, 200].

*Влияние электрического поля на механизмы синтеза фуллеренов.* Воздействие на пламя внешним электрическим полем в виде тлеющего разряда меняет структуру пламени, влияет на процессы, происходящие в пламени, и как результат, вносит определенные коррективы в механизмы образования ПЦАУ и фуллеренов. Будут ли образовывать аромеры фуллерены или сажевые частицы, зависит от температуры и наличия таких молекул роста, как ацетилен [79]. Необходимо отметить, что процесс образования и роста ПЦАУ и фуллеренов в центре пламени и на краю существенно отличаются друг от друга (рис. 70) [134]. Образование фуллеренов требует ряда пошаговых мономолекулярных реакций, таких, как разрыв связей С-Н, внутримолекулярные перестановки, реакция замыкания клетки [79]. Эти виды реакций



имеют сравнительно большую энергию активации и им благоприятствует более высокая температура пламени. В центре пламени температура значительно выше, чем на краю, поэтому одномолекулярные реакции с образованием фуллеренов протекают достаточно быстро. С другой стороны, окисление ПЦАУ тоже протекает быстро, что предотвращает рост ПЦАУ до значений более 2000 а.е.м. Поэтому в центре пламени сажа не образуется (рис. 70, слева).



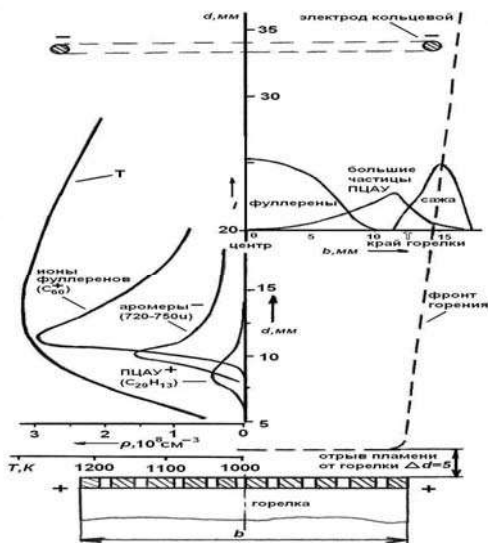
**Рис. 70.** Слева: концентрационные профили ПЦАУ<sup>+</sup> (сплошные линии) и ионов фуллеренов (пунктирные линии) в центре пламени; справа: концентрационные профили ПЦАУ<sup>+</sup> (сплошные линии) и заряженных сажевых частиц (например,  $m=8000$  а.е.м., пунктирные линии) на краю пламени ( $b=0$  мм); предварительно перемешанное пламя  $C_6H_6/O_2$ ,  $C/O=0,8$ ,  $V=42$  см/с,  $P=40$  Торр [134]

На краю пламени температура значительно меньше, чем в центре, что ведет к снижению реакции роста ПЦАУ и аромеров [134]. Практически прекращается образование фуллеренов, поскольку необходима большая энергия активации, по сравнению с реакциями роста. Реакции окисления ПЦАУ также замедляются, что ведет к их дальнейшему росту до образования сажи (рис. 70, справа).

Описанные разные ситуации в центре и на краю пламени продемонстрированы графически на рисунке 71 [214].

Электрод в виде кольца накладывается на пламя и при подаче напряжения между верхним электродом отрицательной полярности и нижним – горелкой в пламени возникает тлеющий разряд. 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 [184]. При тлеющем

разряде происходит кинетическое (прямое) воздействие на макроскопические параметры горения, проявляющееся в заметном разделении зарядов в реакционной зоне и в 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, что способствует формированию фуллеренов [156, 114]. В результате возрастает скорость химических реакций в пламени, что сопровождается сильным свечением всего объема пламени, а максимальная температура пламени достигает значений  $T = 1200^\circ\text{C}$  (без разряда,  $T = 950^\circ\text{C}$ ) [177].



**Рис. 71.** Совмещенные с размером бензол-кислород-аргонного пламени изменение профилей интенсивностей образования ПЦАУ, аромеров, фуллеренов и сажи: профили на левой стороне рисунка – по высоте центральной части пламени [79], профили на правой стороне рисунка – в поперечном сечении пламени на высоте 20 мм [79],  $T$  – температурный профиль центральной части пламени [214]

Процесс образования фуллеренов по высоте центральной части пламени начинается в окислительной зоне – первый пик (рис. 71), и в зоне начала сажеобразования (появление желтого свечения) – второй пик (не приведен на рис. 1), и коррелирует с концентрационными профилями предшественников – больших ПЦАУ и аромеров [79, 152, 134]. Первый пик, точное расположение которого зависит от вида топлива и условий горения, характеризуется более малой концентрацией фуллеренов, по сравнению со вторым пиком, который дает наибольший выход фуллеренов.

Наиболее важными малыми радикалами в богатых углеводородных пламенах являются Н, ОН, О и  $\text{CH}_3$  [79, 159, 160]. Одновременно под действием электрического разряда происходит интенсивная наработка в пламени радикалов О, Н, ОН, активно участвующих в процессах разветвления цепных реакций [161-163]. При этом радикал ОН является самым важным окислителем в пламенах. Если учесть, что концентрация ОН резко падает за пределами зоны окисления богатых пламен [79], то его наработка за зоной окисления как раз увеличивает скорость окисления ПЦАУ в начале желтого свечения и на краю пламени, что замедляет процесс сажеобразования и создает условия для преимущественного формирования фуллеренов, а не сажи. Известно [184, 165], что плазма, образованная пламенем, обладает хорошей проводимостью и стремится экранировать внешнее электрическое воздействие, поэтому в большей степени действие электрического разряда проявляется на периферийной части пламени, что наиболее предпочтительно с точки зрения увеличения выхода фуллеренов на краю пламени.

На процесс формирования фуллеренов оказывает влияние и временной фактор. Поскольку синтез фуллеренов происходит в среде отрицательно заряженных ионов – аромеров, имеющих максимум на высоте 10 мм, то отрицательный потенциал, приложенный сверху пламени, препятствует быстрому перемещению аромеров из зоны формирования фуллеренов, максимум которых находится на высоте 12 мм от края горелки, и увеличивает время их эффективного взаимодействия. Одновременно происходит ускорение перемещения положительно заряженных ионов ПЦАУ, являющихся предшественниками аромеров и имеющих максимум на расстоянии 8-9 мм от края горелки в зону формирования аромеров, что способствует более интенсивному образованию аромеров за счет ускорения коагуляционных процессов и ион-молекулярного взаимодействия [79, 141].

Влияние приложенного электрического поля как организующего фактора на процесс образования ПЦАУ, аромеров с переходом в фуллерены, может быть связано еще со следующими причинами. Во-первых, приложенное электрическое поле индуцирует у образующихся



молекул дипольный момент. Благодаря этому близлежащие молекулы или ассоциаты с одинаково ориентированными по полю дипольными моментами притягиваются друг к другу за счет диполь-дипольного взаимодействия и вследствие этого могут выстраиваться по силовым линиям электрического поля в структуры, способствующие образованию ПЦАУ, аромеров и фуллеренов. И, во-вторых, в неоднородном электрическом поле, которое имело место в экспериментах, на диполь действует сила  $F = p_e \Delta E / \Delta l$  (здесь  $p_e$  – дипольный момент молекулы или ассоциата, а  $\Delta E / \Delta l$  – градиент электрического поля). Под действием этой силы диполь втягивается в область более сильного поля, притягиваясь к заряженному телу, т. е. возникает электрофорез частиц с наведенным дипольным моментом, что способствует их более эффективному взаимодействию.

Ранее проведенные эксперименты показали положительный эффект действия электрического разряда на синтез фуллеренов, повышающий процентный выход  $C_{60}$  [169, 186, 215]. С физической точки зрения, не вдаваясь подробно в механизмы химического взаимодействия промежуточных составляющих процесса горения, можно перечислить изменения в пламени под действием электрического разряда, положительно влияющие на синтез фуллеренов [144, 141, 154, 172]: значительно возрастает степень ионизации; повышается температура пламени на периферии и в объеме; возрастают относительные скорости движения заряженных частиц, повышающих количество активных соударений; возникает ионизационная неустойчивость и повышается электронная плотность. Перечисленные факторы влияют на химический процесс горения и на механизмы образования продуктов в пламени.

Оценить вклад различных механизмов в динамику синтеза ПЦАУ, аромеров и фуллеренов в бензол-кислород-аргонном пламени можно только в общих чертах, основываясь на результатах работы [200], и то с большим допущением из-за отсутствия кинетических данных по влиянию электрического поля на механизмы образования перечисленных продуктов. Показано, что наилучшее приближение к экспериментальным данным дает НАСА-механизм при  $n \leq 20$  ( $n$  – число атомов С в ароматической частице), а коагуляционный механизм в его необратимой форме (*zipper*-механизм) начинает работать при  $n \geq 16$ . Подтверждением включения коагуляционного механизма в процесс формирования высших ПЦАУ является тот факт, что более тяжелые ПЦАУ могут появляться в пламени на более ранних стадиях процесса, чем легкие [141], и в результате НАСА-механизм не дает адекватного описания процесса образования высших ПЦАУ. В связи с воздействием электрического разряда усиливается роль ион-молекулярного механизма, особенно для малых ионов. Так как образование

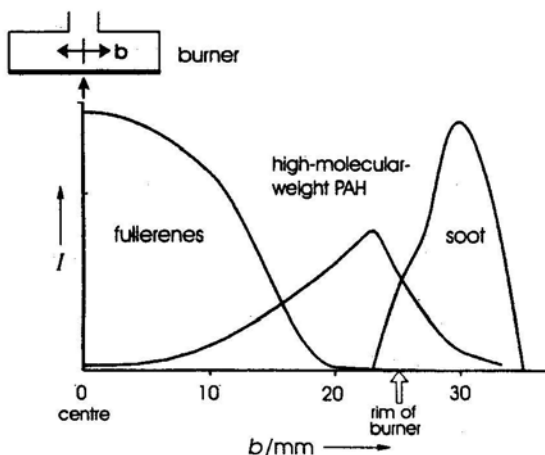




фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  является частью общего процесса роста ПЦАУ и трансформации аромеров, то для них также применим приведенный комбинированный механизм синтеза.

*Сажеобразование относительно образования фуллеренов.* Как известно, образование фуллеренов и сажи является конкурирующим процессом. Аромеры являются предшественниками не только фуллеренов, но и сажевых частиц, так как не каждый полужакрытый аромер образует фуллерены. Те же самые непрерывные масс-спектры, которые были обнаружены в бензоловом пламени во время образования фуллеренов, наблюдаются в ацетиленовых пламенах незадолго до сажеобразования [79].

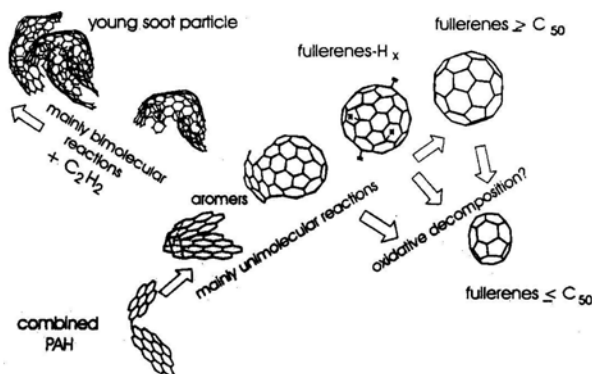
Следует отметить различие в эффективности образования фуллеренов и сажевых частиц по центру и на краю пламени, что приведено на рисунке 72 [79]. В относительно высокотемпературной центральной части пламени присутствуют фуллерены, а не сажа. Сажа образуется только в зоне менее горячего края пламени, где можно обнаружить совсем немного фуллеренов [79].



**Рис. 72.** Профиль поперечного сечения больших частиц в сажевом бензол-кислородном пламени на высоте 20 мм от горелки в центре и на краю пламени (интенсивность  $I$  представлена в произвольных единицах) [79]

Этот температурный эффект вместе с моделью аромеров в качестве предшественников для фуллеренов и сажевых частиц образуют следующую общую картину, которая приведена на рисунке 73 [79]. Высокотемпературные среды, содержащие относительно низкие концентрации маленьких не насыщенных углеводородов, благоприятствуют унимолекулярным реакциям аромеров. Сюда входят «реакции

молнии-застежки», вызывающие образование фуллеренов, а также реакции деградации, так что, возможно, что очень большие частицы не образуются вообще. Если температура ниже и маленькие компоненты роста (такие как ацетилен) имеются в больших концентрациях, бимолекулярные реакции аромеров преобладают, которые не дают достаточно времени для закрытия клетки, а вместо этого быстро приводят к образованию маленьких сажевых частиц (см. рис. 73).



**Рис. 73.** Схематическое изображение пути к фуллеренам и саже через аромеры [79]

Важно отметить, что эти реакции протекают с частицами, которые содержат ароматические частичные структуры, но они больше не являются общими планарными. В случае с нормальными ПЦАУ, эти варианты либо приведут только к деградации, либо к росту вплоть до предела устойчивости для планарных частиц.

В случае сажеобразования, непрерывные масс-спектры располагаются примерно ниже массы  $2 \times 10^3$  а.е.м., а затем перерастают в масс распределение больших частиц. Для начала образования аромеров требуется первоначальное соединение двух больших ПЦАУ с образованием частицы ПЦАУ со средней массой примерно  $1 \times 10^3$  а.е.м., что соответствует примерно количеству атомов углерода от 70 до 90. Образованные частицы имеют соотношение С/Н в пределах от 3,2 до 3,8, которое не очень отличается от соотношения С/Н для очень молодой сажи, равным примерно трем [79]. Образование первых сажевых частиц это не просто продолжение роста ПЦАУ до самой большой массы ПЦАУ, равной примерно  $4,5 \times 10^3$  а.е.м., а значительно сложнее даже при образовании самых маленьких сажевых частиц. Соотношение С/Н самых больших ПЦАУ, которое составляет примерно 6,5, также имеет значение при сажеобразовании [216, 217].

## Литература

1. Сладков А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода. – М.: Наука, 2003. – 151 с.
2. Филалов А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
3. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Изд-во катализа СО РАН, 1995. – 518 с.
4. Сидоров Л.Н., Юровская М.А, Борщевский А.Я. и др. Фуллерены: Учебное пособие. – М: Экзамен, 2005. – 688 с.
5. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., et. al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene // Nature. – 1985. – Vol. 318. – P. 162-163.
6. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 354–358.
7. Haufler R.E., Conceicao J., Chibante L.P., et. al. Efficient production of C<sub>60</sub> (Buckminsterfullerene), C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, and the solvated buckide ion // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94. – P. 8634–8646.
8. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. The success in synthesis of macroscopic quantities of C<sub>60</sub> // Chem. phys. let. – 1990. – Vol. 170. – P. 167-175.
9. Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Степанова Т.Р. и др. Кристаллическая структура C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>-мембраны // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – № 3. – С. 580-583.
10. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163. – № 7. – С. 33-60.
11. Фурсиков П.В. Исследование фуллеренсодержащих продуктов электродугового испарения графита: автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2002. – 27 с.
12. Valsakumar M.C., Subramanian N., Yousuf M., et. al. Crystal structure and disorder in solid C<sub>70</sub> // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48. – № 12. – P. 9080-9085.
13. Sundar C.S., Bharathi A., Hariharan Y., et. al. Thermal decomposition of C<sub>60</sub> // Solid State Commun. – 1992. – Vol. 84. – № 8. – P. 823-830.
14. Haddon R.C., Hebard A. F., Rosseinsky M. J., et. al. Conducting Films of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> by Alkali-metal Doping // Nature. – 1991. – Vol. 350. – P. 320-321.
15. Никитина Е.А. Рентгенографическое исследование и компьютерное моделирование углеродных материалов. Петрозаводск, 2003. – 22 с.
16. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. – № 11. – С. 1195-1220.
17. Hebard A.F. // Ann. Rev. Mat. Sci. 23, 159 (1993).
18. Zhang B.L., et al. // Phys. Rev. B 48, 11381 (1993).
19. Kolodney E., Tsipinyuk B., Budrevich A. // Chem. Phys. 100, 8542 (1994).
20. Kroll G.H., et. al. // Chem. Phys. Lett. 181, 112 (1991).
21. Макарова Т.И. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35. – Вып. 3. – С. 257-293.



22. *Habuchi H., Nitta S., Han D., Nonomura S.J.* // Appl. Phys. 87, 8580, (2000).
23. *Kaneto K., et al. Jap. J. // Appl. Phys.*, P. 1, 35, 1802 (1996).
24. *Haddon R.C., et al. // Appl. Phys. Lett.*, 67, 121 (1995).
25. *Jarrett C.P., Pichler K., Newbould R., Friend R.H.* // Synt. Met., 77, 35 (1996).
26. *Mondal P., Lunkenheimer P., Loidl A.Z.* // Phys., 99, 527 (1996).
27. *Hoshimono K., Fujimori S., Fujita S., Jap. J. // Appl. Phys.*, P. 2-Lett., 32, L1070 (1993).
28. *Asakawa T., et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 349, 185 (1994).
29. *Конарев Д.В., Любовская Р.Н.* // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 1. – С. 23.
30. *Loi M.A., et al. // Synthetic Metals*, 137, 1491 (2003).
31. *Park S., Srivastava D., Cho K.* // Nanotechnology, 12, 245, (2001).
32. *Cha M., et al. // Appl. Phys. Lett.* 67, 3850 (1995).
33. *Huddon R.C., et al. // Nature* 350, 320, (1991).
34. *Hebard A.F. et al. // Nature* 350, 600, (1991).
35. *Белоусова И.М., Данилов О.Б., Мак А.А. и др.* // Оптика и спектроскопия. – 2001. – Т. 90. – № 5. – С. 858.
36. *Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г.* Исследования и разработка новых типов антифрикционных и противоизносных материалов на основе фуллеренов // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2002. – № 2.
37. *Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Банных О.А. и др.* Износостойкость металлических композитов, содержащих в объеме частицы алмазоподобного углерода // Металлы. 2003. № 2.
38. *Jensen A.W., Daniels C.* // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68. – P. 207.
39. *Thakral Seema, Mehta R.M.* // Ind. J. Pharm. Sci. – 2006. – V. 68. – № 1. – P. 13.
40. *Tagmatarchis N., Shinohara H.* // Mini Reviews in Medicinal Chemistry. – 2001. – V. 1. – № 4. – P. 339.
41. *Da Ros T., Spalluto G., Prato M.* // Croatica Chemica Acta. – 2001. – V. 74. – №4. – P. 743.
42. *Chen B.-X., Wilson S.R., Das M., Coughlin D.J., Erlanger B.F.* // Immunology. – 1998. – V. 95. № 18. – P. 10809.
43. *Jensen A.W., Wilson S.R., Shuster D.I.* // Biorg. Med. Chem. Lett. – 1996. – V. 4. – P. 767.
44. *Киселев О.И., Козелецкая КН., Меленевская Е.Ю. и др.* // Докл. РАН. - 1998. – Т. 361. – № 4. – С. 547.
45. *Sijbesma R., Srdanov G., Wudl F. et al.* // J. At. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – №15. – P. 6510.
46. *Bianco A, Da Ros T., Prato M., Toniolo C.* // J. Pept. Sci. – 2001. – V. 7. – №4. – P. 208.
47. *Turnel B.G., Summers M.F.* // J. Mol. Biol. – 1999. – V. 285. – P. 1.
48. *Cardullo F., Isaacs L., Diederich F. et al.* // Chem. Commun. – 1996. – V. 6. – P. 797.



49. *Schwenninger R., Muller T., Krautler B.* // J. Amn. Chem. Soc. – 1997. – V.119. №39. – P. 9317.
50. *Sayes C.M., Fortner J.D., Guo W. et al.* // Nano Letters. – 2004. – V. 4. – № 10. – P. 1881.
51. *Yang X.L., Fan C.H., Zhu H.S.* // Toxicology in Vitro. – 2002. – V. 16. – P. 41.
52. *Tabata Y., Murakami Y., Ikada Y.* // Fullerene Sci. Technol. – 1997. – V. 5. – №5. – P. 989.
53. *Dugan L.L., Turetsky D.M., Du C. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1997. – V. 94. – P. 9434.
54. *Irie K., Nakamura Y., Ohigashi H. et al.* // Biosci. Biotechnol. Biochem. – 1996. – V. 60. – №8. – P. 1359.
55. *Da Ros T., Prato M., Novello F., Maggini M., Banfi E.* // J. Org. Chem. – 1996. – V. 61. №25. – P. 9070.
56. *Lyon D.Y., Adams L.K., Falkner J.C., Alvarez P.J.J.* // Environ. Sci. Technol. – 2006. – V. 40. – №14. – P. 4360.
57. *Satoh M., Takayanagi I.* // J. Pharmacol. Sci. – 2006. – V. 100. – P.513.
58. *Tokuyama H., Yamago S., Nakamura E.* // J. At. Chem. Soc. 1993. – V. 115. – P. 7918.
59. *Ikeda A., Hatano H., Kawaguchi M., Suenaga H., Shinkai S.* // Chem. Commun. – 1999. – P. 1403.
60. *Osterodt J., Zett A., Vogtle F.* // Tetrahedron. – 1996. – V. 52. – P.4949.
61. *Bullard-Dillard R., Creek K.E., Scrivens W.A., Tour J.M.* // Bioorg. Chem. – 1996. – V. 24. – P. 376.
62. *Nelson M.A., Domann F.E., Bowden G.T. et al.* // Toxicol. Ind. Helth. – 1993. – V. 9. – P. 623.
63. *Koch A.S., Khemani K.C., Wudl F.* // J. Org. Chem. – 1991.- V. 56. – P. 4543.
64. *Gharbi N., Pressac M., Hadchouel M., Moussa F.* // 205<sup>th</sup> Meeting «The Electrochemical Society Interface», San Antonio, TX, USA, May 9 – May 14, 2004. – P. 581.
65. *Schuster D.I., Wilson S.R., Schinazi R.F.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 1996. – V. 6. – № 11. – P. 1253.
66. *Chen H.H.C., Yu C., Ueng T.H. et al.* // Toxicol. Pathol. – 1998. – V.26. – P. 143.
67. *Moussa F., Pressac M., Hadchouel M. et al.* // Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials / Eds.. K.M. Kadish, R.S. Ruoff. – NJ: Pennington, 1997. – P. 332.
68. *Sun Y.-P., Ma B., Bunker C.E.* // J. Phys. Chem., A, 102,7580 (1998).
69. *Nalwa H.S.* // Adv. Mater., 5, 341 (1993).
70. *Sun Y.-P., Lawson G.E., Riggs J.E., Ma B., Wang N., Moton D.K.* // J. Phys. Chem., A, 102, 5520 (1998).
71. *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены: уч.пос. – М.: Унив. книга, 2006. – 259 с.
72. <http://sesres.com/Fullerene.asp>
73. <http://www.fullerenesforsale.com/price.html>



74. <http://www.merccorp.com/>
75. <http://www.neotechproduct.ru/pricelist>
76. *Yadav T. Proc. Symp. on Recent Advances in Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* / Ed. R. Ruoff, K. Kadish. The Electrochemical Society Proceedings Series, 1994. – Vol. PV94-24. – P. 111-119.
77. *Homann K.H. Fullerenes and soot Formation – New Pathways to Large Particles in Flames* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1998. – Vol. 37. – P. 2434-2451.
78. *Rohmund F., Glotov A.V., Hansen K., Cambell E.E.B.* Experimental studies of fusion and fragmentation of fullerenes. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 29 (1996) 5143-5161.
79. *Howard J.B., Lafleur A.L., Makarovsky Y., et. al.* Fullerenes synthesis in combustion // *Carbon.* – 1992. – Vol. 30, № 8. – P. 1183-1201.
80. *Чурилов Г.Н., Булина Н.В., Федоров А.С.* Фуллерены: Синтез и теория образования. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 230 с.
81. *Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Ляпин С.Г. и др.* Новые кристаллические и аморфные модификации углерода, полученные из фуллерита при высоком давлении // *УФН.* – 1997. – Т. 167. – № 9. – С. 1019-1022.
82. *Taylor R., Hame J.P., Abdul-Sada A.K., Kroto H.W.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1990. – P. 1423.
83. *Johnson R.D., Bethune D.S., Yannoni C.S.* // *Acc. Chem. Res.* – 1992. – Vol. 25. – P. 169.
84. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.* Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. – San Diego: Academic Press, 1996.
85. *Douthwaite R.E., Green M.L., Heyes S.J., Rosscinsky M.J., Turner J.F.C.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1994. – P. 1367.
86. *Steed J.W., Juric P.c., Atwood J.L. et al.* // *J. At. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116. – P. 10346.
87. *Douthwaite R.E., Brough A.R., Green M.L.H.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* -1994. – P. 267.
88. *Chen J., Huang Z., Cai R., Shao Q., Ye H.* // *Solid State Commun.* – 1995. – Vol. 95. – P. 233.
89. *Зарицкий И.М., Ищенко С.С., Кончиц А.А. и др.* // *ФТТ.* – 1996. – Т. 3. – С. 419.
90. *Alekseyev N.I., Dyuzhev G.A.* Fullerene formation in an arc discharge // *Carbon.* – 2003. – Vol. 41. – № 7. – P. 1343-1348.
91. *Kasuya D., Kokai F., Takahashi K., et. al.* Formation of C<sub>60</sub> using CO<sub>2</sub> laser vaporization of graphite at room temperature // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 337. – № 1-3. – P. 25-30.
92. *Petcu S., Cauchetier M., Armand X., et. al.* Formation of fullerenes in the laser pyrolysis of benzene // *Combust. Flame.* – 2000. – Vol. 122. – № 4. – P. 500-507.
93. *Takehara H., Fujiwara M., Arikawa M., et. al.* Experimental study of industrial scale fullerene production by combustion synthesis // *Carbon.* – 2005. – Vol. 43. – P. 311-319.



94. Бублиевский А.Ф., Галиновский А.А., Горбунов А.В., и др. Плазменный пиролизитический синтез углеродных наноструктур в смеси азота и пропан-бутана // Инженерно-физический журнал. – 2006. – Т. 79. – № 2. – С. 3-9.
95. Withers J.C., Loutfy R.O., Lowe T.P. Fullerene commercial vision // Fullerene Science and Technology. – 1997. – Vol. 5. – № 1. – P. 1-31.
96. Богданов А.А., Дайнингер Д., Дюжнев Г.А. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – Вып. 5. – С. 1-7.
97. Золотухин И.В., Густов А.В. Анализ методов получения фуллеренов // Перспективные материалы. – 2002. – № 2. – С. 5-12.
98. Laplaze D., Bernier. P., Journet C., et. al. The use of solar energy for the production of fullerenes and porous silicon // Journal de Physique. – 1997. – Vol. 7. – № 3. – P. 463-472.
99. Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А., и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде // Журнал технической физики. – 1997. – Т. 67. – № 2. – С.125-128.
100. Parker D.H., Wurz P., Chatterjee K. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113. – P. 7499-7503.
101. Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А. и др. // ЖТФ. 1994. – Т. 64. – Вып. 10. – С. 76-90.
102. Belz T., Find J., Herein D. et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1997. – Vol. 101. – P. 712-725.
103. Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V. Enhanced Approach to Synthesis Carbon Allotropes by arc plasma // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2003. – V. 5. – P. 420 – 424.
104. Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V. New Approach in Synthesis of Carbon Allotropes in Large Quantities // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures.- 2003. – V.12. – Is.1-2. – P. 17–24.
105. Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V. Bulk production of nanocarbon allotropes by a gas outflow discharge approach // Carbon. – 2004.– V. 42, Is. 8-9. – P. 1861-1864.
106. Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V., Eletsii A. Plasma fullerene production from powdered carbon black // Carbon. – 2004. – V. 42. – Is. 5-6. – P. 1063-1066.
107. Fulcheri L., Schwob Y., Fabry F., Flamant G. // 5th European Conf. on Thermal Plasma Process. St. – Petersburg, 1998. – P. 216.
108. Fulcheri L., Gruenberger T., Gonzalez-Aguilar J., et al. Plasma processing of carbon nanomaterials // High Technology Plasma Processes. (2004). – 8, 1, 119-138.
109. Yoshie K., Kasuya S., Eguchi K., Yoshida T. // Appl. Phys. Letter. – 1992. – V. 61(23). – № 7. – P. 2782–2783.
110. Churilov G.N., Novikov P.V., Taraban'ko V.E., Lopatin V.A., Vnukova N.G., Bulina N.V. On the mechanism of fullerene formation in a carbon plasma // Carbon. – 2002. – V. 40. – 6. – P. 891-896.
111. Churilov G.N., Novikov P.V., Lopatin V.A., Vnukova N.G., Bulina N.V., Bachilo S.M., Tsybolski D., Weisman R.B. Electron density as the main parameter influencing the formation of fullerenes in a carbon plasma // ФТТ. – 2002. – Т. 44. – Вып. 3. – С. 406-409.



112. *Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V.* Influence of electron concentration and temperature on fullerene formation in a carbon plasma // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – 1. – P. 173-178.
113. *Лопатин В.А.* Синтез фуллеренов при атмосферном давлении: автореф. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.01. – Красноярск: ИФ СО РАН, 2005. – 23 с.
114. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al.* // *Nature*. 1985. – Vol. 1. – 318. – P. 162.
115. *Горелик О.П., Дюжнев Г.А., Новиков Д.В. и др.* // *ЖТФ*. 2000. – Т. 70. – В. 11. – С. 118, 125.
116. *Chibante L.P.F., Thess A., Alford J.M. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1993. – Vol. 97. – P. 8696.
117. *Field C.L., Pitts J.R., Hale M.J. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1993. – Vol. 97. – P. 8701.
118. *Jenkins G.M., Holland L.R., Maleki H., Fisher J.* Continuous production of fullerenes by pyrolysis of acetylene at a glassy carbon surface // *Carbon*. – 1998. – Vol. 36. – № 2. – P. 1725-1727.
119. *Cullis C.F., Franklin N.H.* The pyrolysis of mixtures of acetylene with other hydrocarbons // *Combust. Flame*. – 1964. – Vol. 8. – № 3. – P. 246-248.
120. *Grieco W.J., Howard J.B., Rainey L.C., Vander Sande J.B.* Fullerene carbon in combustion-generated soot // *Carbon*. – 2000. – Vol. 38. – P. 597-614.
121. *Richter H., Labrocca A.J., Grieco W.J., et. al.* Generation of higher fullerenes in flames // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – Vol. 101. – P. 1556-1560.
122. *Richter H., Grieco W.J., Howard J.B.* Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes in premixed benzene flames // *Combust. Flame*. – 1999. – Vol. 119. – P. 1-22.
123. *Goel A., Hebgen P., Sande J.B., Howard J.B.* Combustion synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – № 2. – P. 177-182.
124. *Komatsu N., Ohe T., Matsushige K.* A highly improved method for purification of fullerenes applicable to large-scale production // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – № 1. – P. 163-167.
125. *Merchan-Merchan W., Saveliev A.V., Kennedy L.A.* Carbon nanostructures in opposed-flow methane oxy-flames // *Combust. Science and Techn.* – 2003. – Vol. 175. – № 12. – P. 2217-2236.
126. *Silvestrini M., Merchán-Merchán W., Richter H., et. al.* Fullerene formation in atmospheric pressure opposed flow oxy-flames // *Proc. Combust. Inst.* – 2005. – Vol. 30. – № 2. – P. 2545-2552.
127. *Hebgen P., Goel A., Howard J.B., et. al.* Synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures in a low-pressure benzene/oxygen diffusion flame // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2000. – Vol. 28. – P. 1397-1404.
128. *Hammida M., Fonseca A., Thiry P.A., Nagy J.B.* Hydrocarbon combustion: a better technique for large scale production of fullerenes // 18-th International Colloquium on the Dynamics of explosions and reactive Systems. – Washington, 2001. – P. 403-407.





129. Яндер Х., Вагнер Г.Д. Образование ионов, кластеров, нанотрубок и частиц сажи в углеводородном пламени // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42. – № 6. – С. 82–88.
130. Howard J.B., McKinnon J.T., Makarovskiy Y., et. al. Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in flames // Nature. – 1991. – Vol. 352. – P. 139–141.
131. Beltrame A., Porshenev P., Merchan-Merchan W., Saveliev A., et. al. Soot and NO formation in methane-oxygen diffusion flames // Comb. Flame. – 2001. – Vol. 124. – P. 295–310.
132. Bachmann M., Wiese W., Homann K.H. PAH and aromers: precursors of fullerenes and soot // Proc. Combust. Inst. – 1996. – Vol. 26. – P. 2259–2267.
133. Ahrens J., Bachmann M., Baum T., Griesheimer J, et. al. Fullerenes and their ions in hydrocarbon flames // Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. – 1994. – Vol. 138. – P. 133–148.
134. Pope C.J., Marr J.A., Howard J.B. Chemistry of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> formation in flames // J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97. – P. 11001–11013.
135. Gerhardt P., Loeffler S., Homann K.H. The formation of polyhedral carbon ions in fuel-rich acetylene and benzene flames // 22nd Symp. (Intern) on Combustion. – Pittsburg: The Combust. Inst., 1988. – P. 395–401.
136. Gerhardt P.H., Loffler S., Homann K.H. Polyhedral carbon ions in hydrocarbon flames // Chem. Phys. Lett. – 1987. – Vol. 137. – P. 306–310.
137. Gerhardt P.H., Homann K.H. Ions and charged soot particles in hydrocarbon flames // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94. – P. 5381–5391.
138. Baum T., Loffler S., Weilmunster P., Homann K.H. Polycyclic aromatics, fullerenes and soot particles as charged species in flames // Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem. – 1991. – Vol. 36. – P. 1533–1540.
139. Baum T., Loffler S., Loffler P., et. al. Fullerene ions and their relation to PAH and soot in low-pressure hydrocarbon flames // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96. – P. 841–857.
140. Ahrens J., Kovacs R., Shafranovskii E.A., Homann K.H. On-line multi-photon ionization mass spectrometry applied to PAH and fullerenes in flames // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98. – P. 265–268.
141. Ahrens J., Bachmann M., Baum T., Griesheimer J, et. al. Fullerenes and their ions in hydrocarbon flames // Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. – 1994. – Vol. 138. – P. 133–148.
142. Bachmann M., Wiese W., Homann K.H. Fullerenes versus soot in benzene flames // Combust. Flame. – 1995. – Vol. 101. – P. 548–550.
143. Ahrens J., Keller A., Kovacs R., Homann K.H. Large molecules, radicals, ions, and small soot. Particles in fuel-rich hydrocarbon flames // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1998. – Vol. 102. – P. 1823–1839.
144. Howard J.B., McKinnon J.T., Makarovskiy Y., et. al. Production and characterization of fullerenes in flames // Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem. – 1991. – Vol. 36, № 3. – P. 1022–1025.
145. McKinnon J.T., Bell W.L., Barkley R.M. Combustion synthesis of fullerenes // Combust. Flame. – 1992. – Vol. 88. – P. 102–112.



146. *Howard J.B., McKinnon J.T., Johnson M.L., et al.* Production of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Fullerenes in Benzene-Oxygen Flames // *Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – P. 6657-6662.
147. *Pope C.J., Howard J.B.* Fluxes and net reaction rates of flame species pertinent to fullerenes // *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem.* – 1991. – Vol. 36. – № 4. – P. 1541–1546.
148. *Mitra S., Pope C.J., Gleason K.K., et al.* Synthesis of fullerenes (C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>) by combustion of hydrocarbons in a flat flame burner // *Proc. Mater. React. Soc. Symp.* – 1992. – Vol. 270. – P. 149–154.
149. *Howard J.B.* Fullerenes formation in flames // *Proc. Combust. Inst.* – 1992. – Vol. 24. – P. 933–946.
150. *Grieco W.J., Lafleur A.L., Swallow K.C., et al.* Fullerenes and PAH in low-pressure premixed benzene/oxygen flames // *Proc. Combust. Inst.* – 1998. – Vol. 27. – P. 1669–1675.
151. *Alford J.M., Diener M.D., Wright J.D.* Large-scale production of fullerenes by combustion // *Book of abstracts. 215th ACS national meeting.* – Dallas, 1998. – P. 998.
152. *Siegmann K., Hepp H., Sattler K.* High-resolution height-profile analysis and laser-ionization characterization of a wide range of fullerenes in laminar diffusion flames // *Surf. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 3, № 1. – P. 741–745.
153. *Hepp H., Siegmann K., Sattler K.* Multiphoton ionization mass spectroscopy of fullerenes in methane diffusion flames // *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.* – 1995. – Vol. 359. – P. 517–522.
154. *Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Каратаев В.И.* Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов // *Письма в журнал технической физики.* – 1999. – Т. 25. – Вып. 5. – С. 35-40.
155. *Чурилов Г.Н., Федоров А.С., Новиков П.В.* Образование фуллеренов C<sub>60</sub> в частично ионизованном углеродном паре // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 2002. – Т. 76. – Вып. 8. – С. 604-608.
156. *Степанов К.Л., Станкевич Ю.А., Станциц Л.К. и др.* Влияние электронной плотности на кинетику образования фуллеренов в углеродной плазме // *Письма в журнал технической физики.* – 2003. – Т. 29. – Вып. 22. – С. 10-15.
157. *Fialkov A.B.* Investigation on ions in flames // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 1997. – Vol. 23. – № 5-6. – P. 399-528.
158. *Olson D.B., Calcote H.F.* Ions in Fuel-Rich and Sooting Acetylene and Benzene Flames // *18th Symp. (Intern.) on Combustion.* – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1981. – P. 453-464.
159. *Starikovskii, A. Y., Anikin, N. B., Mintoussov, E. I., et al.* Nanosecond pulsed discharges for plasma assisted combustion and aerodynamics // *J. Prop. Power.* – 2008. – Vol. 24. – № 6. – P. 1182-1197.
160. *Kosarev I.N., Aleksandrov N.L., Kindysheva, S.V., et al.* Kinetics of ignition of saturated hydrocarbons by nonequilibrium plasma: CH<sub>4</sub> – containing mixtures // *Combust. Flame.* – 2008. – Vol. 154. – № 3. – P. 61-73.



161. *Aleksandrov N.L., Kindysheva S.V., Kukaev E.N., et. al.* Simulation of the Ignition of a methane air mixture by a high-voltage nanosecond discharge // *Plasma Physics Reports*. – 2009. – Vol. 35. – № 10. – P. 867-882.
162. *Паўзер Ю.П.* Физика газового разряда. – М.: Наука, 1987. – 590 с.
163. *Князев Б.А.* Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Конспект лекций. – Новосибирск: Новосиб. гос. универ., 2000. – 163 с.
164. *Baum T., Loffler S., Loffler P., et. al.* Fullerene ions and their relation to PAH and soot in low-pressure hydrocarbon flames // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – P. 841-857.
165. *Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Mashan T.T., Lesbaev B.T.* Formation of PAN, Fullerenes, Nanoparticles and Soot at Combustion of hydrocarbons in Electric Field. Proceedings of the 20<sup>th</sup> International Colloquium on the Dynamics of Reactive Systems, 2005, July 31-August 5, Montreal, Canada. CD, p.5.
166. *Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А.* Образование фуллеренов в пламени при воздействии газового разряда // *Известия НАН РК: серия химическая*. – 2006. – № 2. – С. 15-18.
167. *Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Машан Т.Т., Мансуров З.А.* Сажеобразование при горении бензол-кислородной смеси в электрическом поле при давлении 40 Торр // *Горение и плазмохимия*. – 2004. – Т. 2. – №1. – С. 59-71.
168. *Степанов Е.М., Дьячков Б.Г.* Ионизация в пламени и электрическое поле. – М.: Металлургия, 1968. – 312 с.
169. *Лаутон Дж., Вайнберг Ф.* Электрические аспекты горения / пер. с англ.; под ред. В.А. Попова. – М.: Энергия, 1976. – 296 с.
170. *Calcote H. F., Gill R.J.* Comparison of the Ionic Mechanism of Soot Formation with a Free Radical Mechanism // *Soot Formation in Combustion. Mechanisms and Models* / Ed. H. Bockhorn. Springer Series in Chemical Physics. – Berlin: Springer, 1994. – Vol. 59. – P. 471-484.
171. *Приходько Н.Г.* Особенности воздействия электрического разряда на выход фуллеренов в пламени углеводородов при низком давлении // *Горение и плазмохимия*. – 2008. – Т.6. – № 4. – С. 238-251.
172. *Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Lesbaev B.T., Mashan T.T.* Combustion of the Premixed Benzene-Oxygen Mixture in Electric Field at Low Pressure // *31st International Symposium on Combustion*. – Heidelberg, 2006. – P. 164.
173. *Mansurov Z.A., Lesbaev B.T., Chenchik D.I., et. al.* Synthesis of Fullerenes and Carbon Nanotubes in Flames // *Book of abstracts. Inter. Conf. on Carbon*. – Nagano, 2008. – P. 134-139.
174. *Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А.* Способ получения фуллереносодержащей сажи методом горения и устройство для его реализации (инновационный патент). Иннов. патент № 22917 /РК/. Оpubл. В Б.И.. – 2010. – №9.
175. *Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А.* Синтез фуллеренов в пламени при комбинированном горении с воздействием газового разряда // *V Международный симпозиум: Горение и плазмохимия*. – Алматы, 2009. – С. 109-111.



176. Приходько Н.Г. Синтез фуллеренов в углеводородных пламенах при воздействии тлеющего разряда // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. – № 6. – С. 69-75.

177. Лесбаев Б.Т., Нажипкызы М., Приходько Н.Г., Мансуров З.А. Синтез фуллеренов в пламени при комбинированном горении с воздействием газового разряда // Горение и плазмохимия. – 2009. – Т. 7. – № 3. – С. 177-183.

178. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Lesbaev B.T., Chenchik D.I. Control of the synthesis of fullerenes and nanotubes in hydrocarbon flames // Book of abstracts. First Asian carbon conference. – Delhi, 2009. – P. 9.

179. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Ченчик Д.И., Нажипкызы М., Мансуров З.А. Выход фуллеренов при воздействии ацетилен-кислородного пламени на бензол-кислород-аргонное пламя // VI Международный симпозиум: Горение и плазмохимия. – Алматы, 2011. – С. 131-133.

180. Гейдон А. Спектроскопия пламен / пер. с англ.; / под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Иностран. литер. – 1959. – 383 с.

181. Saito M., Arai T., Arai M. Control of soot emitted from acetylene diffusion flames by applying an electric field // Combustion and flame. – 1999. – Vol. 119. – P. 356-366.

182. Иващенко Ю.С., Коробченко Ю.Г., Бондаренко Т.С. Об электронной температуре углеводородного пламени // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т. 11, вып. 6. – С. 734-745.

183. Савельев А.М., Старик А.М. Особенности взаимодействия ионов и электронов с наночастицами в плазме, образующейся при горении углеводородного топлива // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76. – Вып. 4. – С. 53-60.

184. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Mashan T.T., Lesbaev B.T. The Study of Influence of Electric Field on Soot Formation at Low Pressure // Химическая физика. – 2006. – Т. 25, № 10. – С. 18-22.

185. Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения (обзор) // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41. – № 6. – С. 137-156.

186. Krestinin A. Polyne model of soot formation process // Proc. Combust. Inst. – 1998. – Vol. 27. – P. 1557-1563.

187. Mckinnon J.T. Calculated equilibrium yields of C60 from hydrocarbon pyrolysis and combustion // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95. – P. 8941-8944.

188. Pope C.J., Howard J.B. Thermodynamic limitations for fullerene formation in flames // Tetrahedron. – 1996. – Vol. 52, № 14. – P. 5161-5178.

189. Pope C.J., Marr J.A., Howard J.B. Chemistry of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> formation in flames // J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97. – P. 11001-11013.

190. Laflleur A.L., Howard J.B., Taghizadeh K., et al. Identification of C<sub>20</sub>H<sub>10</sub> dicyclopentapyrenes in flames: correlation with corannulene and fullerene formation // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100. – P. 17421-17428.

191. Skjoth-Rasmussen M.S., Glarborg P., Ostberg M., et al. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor // Combust. Flame. – 2004. – Vol. 136. – P. 91-128.

192. Keller A., Kovacs R., Homann K.H. Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Pt. IV. Large polycyclic aromatic



hydrocarbons and their radicals in a fuel-rich benzene-oxygen flame // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. - Vol. 2. – № 8. – P. 1667-1675.

193. Richter H., Howard J.B. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4, № 11. – P. 2038-2055.

194. Weilmunster P., Keller A., Homann K.H. Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Pt. I. Positive ions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in low-pressure premixed flames of acetylene and oxygen // *Combust. Flame.* – 1999. – Vol. 116. – № 1-2. – P. 62-83.

195. Fialkov A.B., Homann K.H. Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Pt. VI. Positive ions of aliphatic and aromatic hydrocarbons in low-pressure premixed flames of n-butane/acetylene and oxygen // *Combust. Flame.* – 2001. – Vol. 127. – № 3. – P. 2076-2090.

196. Fialkov A.B., Dennebaum J., Homann K.H. Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Pt. V. Positive ions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in low-pressure premixed flames of benzene and oxygen // *Combust. Flame.* – 2001. – Vol. 125. – № 1-2. – P. 763-777.

197. Bachmann M., Griesheimer J., Homann K.H. The formation of C<sub>60</sub> and its precursors in naphthalene flames // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 223. – № 5-6. – P. 506-510.

198. Wang H., Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // *Combust. Flame.* – 1997. – Vol. 110. – № 1-2. – P. 173-221.

199. Герасимов Г.Я. Сравнительный анализ механизмов образования полициклических ароматических углеводородов и фуллеренов в пламенах // *Инженерно-физический журнал.* – 2009. – Т. 82. – № 3. – С. 438-447.

200. Герасимов Г.Я., Лосев С.А. Кинетические модели горения керосина и его составляющих // *Инженерно-физический журнал.* – 2005. – Т. 78. – № 6. – С. 14-25.

201. Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.Б. и др. К вопросу о механизме образования сажевых частиц // *Кинетика и катализ.* – 2000. – Т. 41. – № 1. – С. 102-111.

202. Власов П.А., Варнатц Ю., Найденова И. Моделирование кинетики сажеобразования при окислении богатых смесей н-гептана, метана и пропана в ударных волнах // *Химическая физика.* – 2004. – Т. 23. – № 11. – С. 33-40.

203. Frenklach M., Wang H. Detailed mechanism and modeling of soot particle formation soot formation in combustion, mechanism and models // *Soot Formation in Combustion* / Ed. H. Bockhorn. Springer Series in Chemical Physics. – Berlin: Springer Verlag, 1994. – Vol. 59. – P. 165-184.

204. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 493 с.

205. Kunioshi N., Touda M., Fukutani S. Computational study on the formation of five-membered rings in PAH through reaction with O<sub>2</sub> // *Combust. Flame.* – 2002. – Vol. 128. – № 3. – P. 292-300.

206. Brouwer L., Troe J. Thermal isomerization of azulene to naphthalene in shock waves // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1988. – Vol. 2. – P. 379-386.



207. *Richter H., Howard J.B.* Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2000. – Vol. 26. – P. 565-608.
208. *Benish T.G., Lafleur A.L., Taghizadeh K., Howard J.B.* C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and PAH as soot growth reactants in premixed C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – air flames // *Proc. Combust. Inst.* – 1996. – Vol. 26. – P. 2119-2326.
209. *Park J., Burova S., Rodgers A.S., Lin M.C.* Experimental and theoretical studies of the C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> reaction // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – Vol. 103. – № 45. – P. 9036-9041.
210. *Park J., Lin M.C.* Kinetics for the recommendation of phenyl radicals // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – Vol. 101. – № 1. – P. 14-18.
211. *Prager J., Riedel U., Warnatz J.* Modeling ion chemistry and charged species diffusion in lean methane-oxygen flames // *Proc. Combust. Inst.* – 2007. – Vol. 31. – № 1. – P. 1129-1137.
212. *Woodal J., Agundez M., Markwick A.J., Millar T.J.* The UMIST database for astrochemistry // *Astronomy Astrophys.* – 2007. – Vol. 466. – № 3. – P. 1197-1204.
213. *Приходько Н.Г.* Особенности образования фуллеренов и нанотрубок при горении углеводородов в электрическом поле: автор. дис. докт. хим. наук. – Алматы: Казах университети, 2010. – 36 с.
214. *Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Машан Т.Т., Мансуров З.А.* Образование фуллеренов в пламенах углеводородов при воздействии электрического поля // *Вестник КазНУ: серия химическая.* – 2004. – Т. 36. – № 4. – С. 444-448.
215. *Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / пер. с англ. Г.Л. Агафонова / под ред. П.А. Власова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 352 с.
216. *Теснер П.А.* Образование сажи при горении // *Физика горения и взрыва.* – 1979. – Т. 15. – № 2. – С. 3-14.



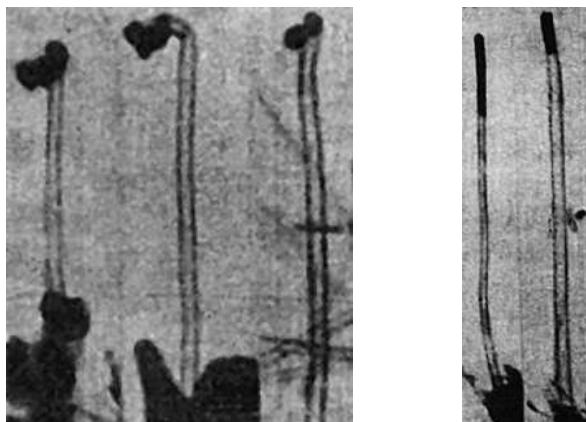
## Глава 6

# ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПЛАМЕНАХ

### 6.1 Структура углеродных нанотрубок

Как указано в монографии [1], история нитевидных микро- и наноразмерных частиц углерода насчитывает более сотни лет. В 1889 г. был выдан американский патент на получение трубчатых форм углерода, образующихся при пиролизе смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$  в железном тигле. Затем периодически появлялись публикации по волокнистому углероду: 1890 год – Шультценбергер, 1928 год – Фишер, 1931 год – Гофман, которые описали образование каталитического волокнистого углерода в реакции диспропорционирования  $\text{CO}$  на  $\text{Fe}$  при 673-973 К, сопровождаемой интенсивным диспергированием катализатора и образованием углерода, подобного графиту [2]. В 1948 году Илей и Райли обнаружили углеродные волокна при пиролизе  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  на кварцевой подложке при 1473 К.

Углеродные нанонити были получены в конце 1940 – начале 1950 годах в московском Институте физической химии АН СССР при термическом разложении монооксида углерода на железных катализаторах, рис. 1 [3].

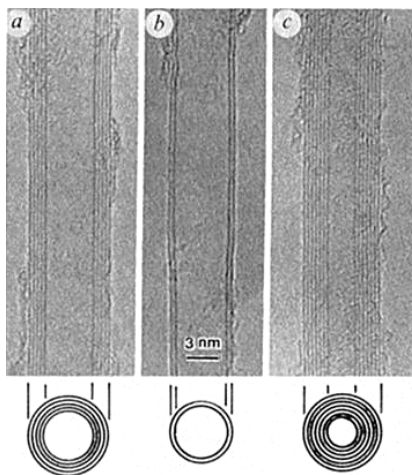


*Рис. 1.* Углеродные нанонити, полученные при термическом разложении монооксида углерода на железных катализаторах (x20000) [3]



Впервые, используя для исследования образующихся частиц просвечивающий электронный микроскоп с разрешающей способностью 5–6 нм, было установлено наличие частиц диаметром 30 нм и длиной до 7 мкм с наличием на концах частиц катализатора (см. рис. 1). Было отмечено внутри частицы наличие светлой полосы, похожей на канал и проходящей по всей длине частицы. Однако это не было официально зарегистрировано как углеродная нанотрубка. В последующие годы, вплоть до наших дней, публикуются статьи по структуре, форме и свойствам углеродных нанотрубок (УНТ), получаемых различными способами [4-13].

Открытие углеродных нанотрубок тесно связано с открытием и исследованием фуллеренов [5]. В 1991 году в продуктах синтеза фуллеренов были обнаружены многостеночные углеродные нанотрубки (МУНТ) рис.2 [6].



**Рис. 2.** Микроскопическое изображение многостеночных нанотрубок из пяти (а), двух (b) и семи (с) графитовых слоев и модели их поперечного сечения [6]

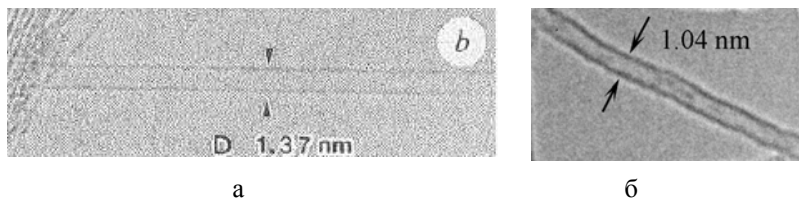
Вначале фуллереноподобные углеродные нанотрубки были обнаружены в катодном депозите [7] при электродуговом испарении графита, затем в продуктах разложения углеводородов в плазме [8, 9] и в конденсированной саже при испарении графита в электрической дуге в присутствии металлов [10-12]. Вскоре было обнаружено, что в





пламена образуются, кроме сажи и фуллеренов, также и нанотрубки [14, 15].

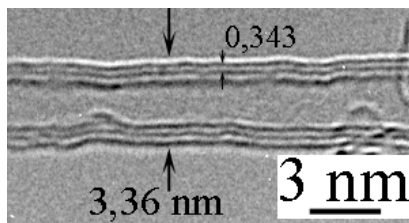
В 1993 году были опубликованы результаты по открытию одностеночных углеродных нанотроек (ОУНТ), рис. 3 [2, 7, 8].



**Рис. 3.** Микроскопическое изображение одностеночной углеродной нанотрубки, (а) [7], (б) [2]

Открытие одностеночной углеродной нанотрубки вызвало беспрецедентный рост числа исследований по свойствам и способам получения ОУНТ. Вначале ОУНТ называли фуллереновыми трубками (тубуленами), графитовыми (графеновыми) трубками, трубками на основе  $C_{60}$  [4, 5]. Углеродные нанотрубки – это протяженные структуры, представляющие собой свернутые в однослойную или многослойную трубки графитовые слои. Они могут быть бесшовными, в идеальном случае строго цилиндрическими или представлять собой рулон. Расстояние между слоями практически составляет 0,343 нм, что соответствует расстоянию между слоями кристаллического графита, рис. 4 [2, 16, 17].

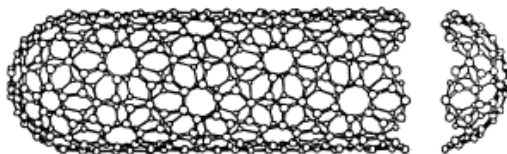
Идеальная (бездефектная) нанотрубка представляет собой цилиндрическую частицу из свернутых графитовых плоскостей (графенов), состоящих из атомов углерода, расположенных по углам сочлененных шестиугольников и заканчивающихся полусферическими вершинами, содержащими наряду с правильными шестиугольниками шесть правильных пятиугольников, рис. 5 [5].



**Рис. 4.** Микроскопическое изображение углеродной нанотрубки, состоящей из трех графитовых слоев [2]

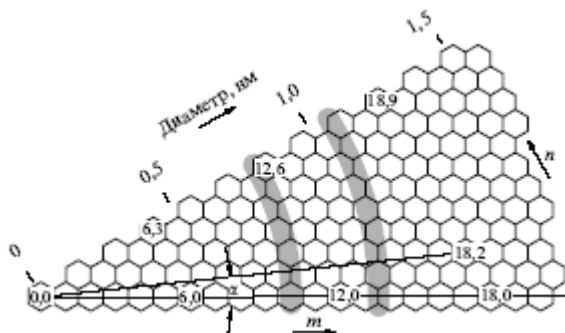
Наличие пятиугольников на концах нанотрубки позволяет рассматривать ее как один из случаев предельного образования молекул фуллеренов, длина которых значительно превышает диаметр.





**Рис. 5.** Идеализированная модель однослойной нанотрубки [5]

Свойства нанотрубки и ее вид определяются углом ориентации  $\alpha$  графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации определяет хиральность нанотрубки. На рис. 6 представлена часть графитовой плоскости и показаны возможные направления ее сворачивания [7].



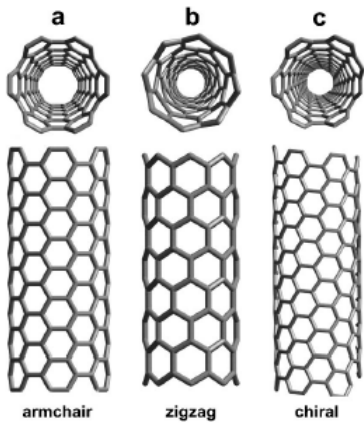
**Рис. 6.** Схема направлений сворачивания части графитового слоя в цилиндр, образующего однослойные нанотрубки разной хиральности [7]

В зависимости от способа свертывания графенов существуют три формы цилиндрических ОУНТ: ахиральные типа “кресла” (armchair) (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ), ахиральные типа «зигзага» (zigzag) (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ) и хиральные (chiral) (любая пара сторон каждого шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°), рис. 7 [5, 7, 18]

Хиральность нанотрубок обозначается набором индексов ( $n$ ,  $m$ ), указывающим координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат (см. рис. 6). Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла  $\alpha$  между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором



соседние шестиугольники имеют общую сторону. Однако в этом случае для полного описания геометрии нанотрубки необходимо указать ее диаметр.



**Рис. 7.** Молекулярные модели ОУНТ разной хиральности: (а) – ахиральная типа «кресло», (б) – ахиральная типа «зигзаг» и (с) – хиральная [18]

нанотрубки  $(n, m)$  и ее диаметр связаны между собой следующей формулой [2]:

$$d = (a/\pi)[3(n^2 + m^2 + mn)]^{0,5},$$

где  $a = 0,142$  нм – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности  $(n, m)$  и углом  $\alpha$  определяется соотношением

$$\sin \alpha = 3m/(2[(n^2 + m^2 + mn)]^{0,5}).$$

Радиус УНТ типа  $(n, 0)$  определяется уравнением  $r = 0,0392n$  нм, радиус УНТ  $(n, n)$  – уравнением  $r = 0,0678n$  нм [2]. Расчетные значения диаметров некоторых УНТ при различных значениях индексов хиральности приведены в табл. 1, [2].

Таблица 1

**Расчетные значения диаметров ОУНТ [2]**

$(n, m)$	(3, 3)	(6, 0)	(5, 5)	(10, 0)	(10, 10)	(15, 0)	(15, 15)
$d, \text{ нм}$	0,4068	0,4704	0,6780	0,7830	1,356	1,176	2,034

Двумерная структура поверхности УНТ передается вектором свертки (хиральности)  $C_h$ , который определяется уравнением [2]:

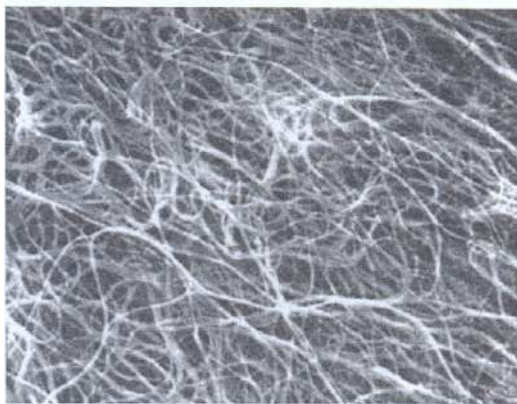
$$C_h = na_1 + ma_2,$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – единичные векторы гексагональной сетки,  $n$  и  $m$  – целые числа (хиральные индексы). Обозначения индексов иллюстрирует рис. 6.

Ахиральные УНТ типа кресла имеют индексы  $(n, n)$  и угол  $\alpha = 30^\circ$ , типа зигзага –  $(n, 0)$  или  $(0, m)$ , что полностью эквивалентно, и угол  $\alpha = 0^\circ$ , хиральные УНТ –  $(n, m)$  и угол в диапазоне  $0 > \alpha > 30^\circ$ . Индексы хиральности однослойной



Непосредственное различение нанотрубок с разной хиральностью под микроскопом в настоящее время невозможно, поэтому основной способ определения хиральности связан с измерением их диаметра. Измерение диаметра и хирального угла проводят с помощью туннельных и просвечивающих электронных микроскопов высокого разрешения. Наименьший и наибольший диаметры ОУНТ составляют соответственно около 0,3 и 5 нм [2]. Синтезированные обычными методами ОУНТ являются закрытыми и, по меньшей мере, на одном конце содержат «шапочку». «Шапочки» могут иметь сферическую, коническую или более сложную форму. Получаемые различными методами одностенные нанотрубки почти всегда изогнутые и обычно перепутаны друг с другом, рис. 8 [19].



**Рис. 8.** Микрофотография массива нанотрубок [19]

Среди однослойных нанотрубок особый интерес представляют нанотрубки с хиральностью  $(10, 10)$ , соответствующие хиральности типа «кресло». Проведенные расчеты показали, что нанотрубки с подобной структурой должны обладать металлическим типом проводимости, а также иметь повышенную стабильность и устойчивость и преобладать над трубками другой хиральности в условиях преимущественного образования однослойных нанотрубок. Справедливость этих утверждений была экспериментально подтверждена, когда впервые был осуществлен синтез нанотрубок с  $d = 1,36$  нм, что соответствует хиральности  $(10, 10)$ , обладающих металлической проводимостью [20]. Нанотрубки с преимущественной хиральностью  $(10, 10)$  образуют жгуты диаметром от 5 до 20 мкм, свернутые в клубки. На основании последующего исследования 35 жгутов диаметром от 3 до 30 нм был сделан вывод о



преимущественном наличии в них нанотрубок с хиральностью, близкой к (10, 10): 44% нанотрубок имели хиральность (10, 10), 30% – (11, 9) и 20% – (12, 8) [21].

Были проведены исследования по определению минимального диаметра однослойной нанотрубки. Обычно диаметр нанотрубки связывают с диаметром соответствующей молекулы фуллерена, замыкающей данную трубку. Это предположение подтверждается тем фактом, что наиболее распространенная нанотрубка с индексом хиральности (10, 10) имеет диаметр 1,36 нм, что соответствует молекуле фуллерена  $C_{240}$ , обладающей также повышенной стабильностью. Была синтезирована одностенная углеродная нанотрубка с диаметром 0,33 нм, имеющая, по-видимому, индексы хиральности (4, 0) и входящая в состав перехода (11, 11)-(4, 0)-(11, 11), который представляет собой наименьший из известных на сегодня *p-n*-переходов [17, 22].

В работе [23] были получены однослойные нанотрубки с возможным наименьшим диаметром 0,4 нм. При исследовании с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения наблюдались нанотрубки диаметром  $0,42 \pm 0,02$  нм. Под воздействием электронного пучка просвечивающего электронного микроскопа эти нанотрубки разрушались в течение 10-15 с. Было предположено наличие однослойных нанотрубок с диаметром, близким к 0,4 нм следующей хиральности: зигзаг (5, 0) с диаметром 0,393 нм, кресло (3, 3) с диаметром 0,407 и трубка с хиральностью (4, 2) диаметром 0,414 нм. Сделано предположение, что наиболее вероятной структурой является нанотрубка с хиральностью зигзаг (5, 0), которая завершается половиной фуллерена  $C_{20}$ .

Надо отметить, что наряду с изолированными нанотрубками минимального размера, наблюдались однослойные нанотрубки диаметром 0,39-0,4 нм, находящиеся внутри многослойных нанотрубок [24, 25].

Двухслойные УНТ (ДУНТ), являясь переходной формой между ОУНТ и МУНТ, также относятся к числу устойчивых нитевидных образований и образуют значительно больше структурных вариантов. Внешний диаметр ДУНТ варьирует от 1,8 до 7,1 нм с преобладанием трубок диаметром  $4,5 \pm 0,5$  нм [2]. От большинства ОУНТ они отличаются увеличенным внутренним диаметром (от 1 до 6 нм). Наиболее предположительные структурные варианты ДУНТ подразделяются на четыре основных типа: зигзаг@зигзаг, кресло@кресло, зигзаг@кресло и кресло@зигзаг [2]. По расчетам, радиусы трубок первых двух типов определяются выражениями [2]:

$$r_{\text{зигзаг}} = 0,173n_{\text{кресло}} + 0,878 \text{ нм},$$

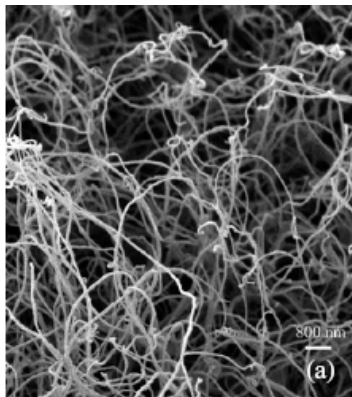


$$\Gamma_{\text{кресло}} = 0,0578n_{\text{зигзаг}} + 0,507 \text{ нм.}$$

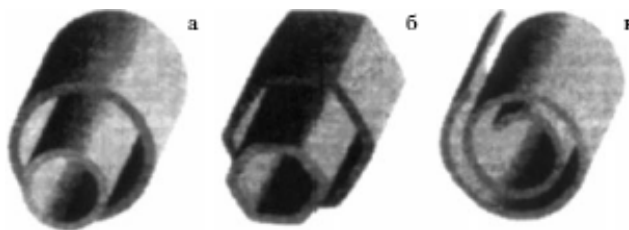
Предполагается, что внешние слои ДУНТ представлены преимущественно полупроводниковыми трубками, а внутренние – металлическими или полупроводниковыми.

Многослойные нанотрубки, получаемые различными методами, как и однослойные, не являются прямолинейными, а представляют развитую конфигурацию изогнутых в разных направлениях и переплетающихся друг с другом жгутов различного диаметра, зависящего от количества трубок в жгуте, рис. 9 [26].

Строение МУНТ более разнообразно: они могут быть составлены из коаксиальных цилиндров или иметь вид рулонов, рис. 10 [17, 27].



**Рис. 9.** Микрофотография многостеночных углеродных нанотрубок [27]



**Рис. 10.** Модельное строение многослойных углеродных нанотрубок: а – «матрешка», б – шестигранная призма, в – рулон [27]

Реализация той или иной структуры многослойной нанотрубки зависит от условий синтеза, хотя наиболее типичной структурой МУНТ является структура типа «матрешки» [28]. В любом случае межслоевое расстояние в МУНТ близко к расстоянию между слоями графита (0,34 нм), а у дефектных МУНТ может достигать 0,4–0,68 нм, что говорит о частичном или полном отсутствии одного или нескольких слоев. Как правило, МУНТ также являются закрытыми и на конце имеют «шапочки», форма которых более сложная, чем у ОУНТ. Отдельные нанотрубки, входящие в состав многостеночной нанотрубки, обычно отличаются по хиральности, что позволяет

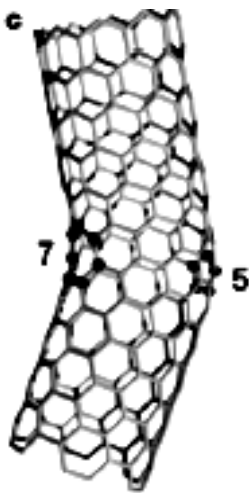


выдержат одинаковую величину межслоевого расстояния. В этом отношении МУНТ напоминают фуллерены с луковичной структурой. Межслоевое расстояние  $d_{002}$  в бездефектных МУНТ зависит от диаметра трубок  $d$  и уменьшается с ростом  $d$  от 0,39 до 0,34 нм, подчиняясь уравнению [2]:

$$d_{002} = 0,344 + 0,1e^{-d/2}.$$

Эффект наиболее выражен при  $d < 10$  нм и хорошо прослеживается также на ДУНТ.

Число слоев МУНТ может достигать нескольких десятков. С увеличением числа слоев происходит все в большей степени отклонение МУНТ от идеальной цилиндрической формы, и внешняя оболочка может иметь форму либо многогранника (см. рис. 10, б), либо просто структуру с неупорядоченным расположением атомов углерода.



**Рис. 11.** Модельное представление появления излома при соединении ахиральной нанотрубки типа «кресло» с нанотрубкой типа «зигзаг»: 5 – обозначает пятиугольник, 7 – обозначает семиугольник, атомы пятиугольника и семиугольника выделены темными шарами [31]

При внедрении в поверхность нанотрубки, образованной преимущественно правильными шестиугольниками, некоторого количества пятиугольников или семиугольников приводит к нарушению цилиндрической формы. В результате внедрения в поверхность нанотрубки пятиугольников появляется дефект в виде выпуклого изгиба, а внедрение семиугольников – дефект в виде вогнутого изгиба, рис. 11 [29, 30, 31].

Было установлено, что наибольшим разнообразием продольных структур отличаются многослойные нанотрубки, выращенные на поверхности металлических наночастиц в результате каталитического распада ацетилена [33, 34]. Внутренний диаметр МУНТ обычно составляет несколько нанометров, внешний – несколько десятков нанометров, а длина – до нескольких десятков микрон. Получаемые МУНТ имеют форму





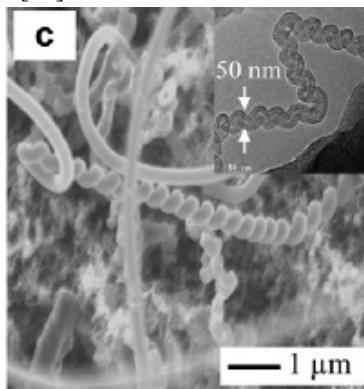
регулярных спиралей (до 10%), шаг и радиус которых изменяется в широких пределах, которые извиваются, скручиваются сами с собой и друг с другом, образуя всевозможные структуры.

Подобные дефекты приводят к появлению изогнутых и спиралевидных нанотрубок, причем наличие спиралей с постоянным шагом свидетельствует о более или менее регулярном расположении дефектов на поверхности нанотрубки, рис. 12 [32].

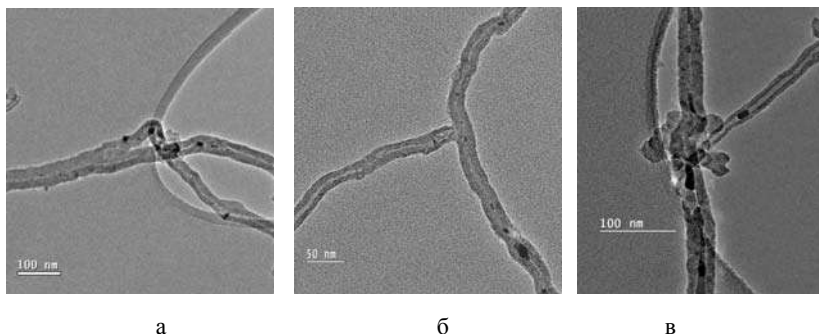
Еще одной особенностью углеродных одностеночных нанотрубок и многостеночных (с небольшим числом слоев) является склонность к образованию сростков и разветвлений, содержащих от одного до нескольких нанотрубок, рис. 13 [35].

Сростки могут образовываться как непосредственно при синтезе, так и при дальнейших операциях с УНТ (очистка, разделение и др.). При этом диаметр сростков может меняться. Отдельные нанотрубки в сростках довольно прочно удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами, образуя двумерную кристаллическую решетку. Вероятно также электростатическое взаимодействие.

Поскольку на примыкающих друг к другу УНТ могут быть, по меньшей мере, тысячи центров такого взаимодействия, межмолекулярные силы здесь вносят более значительный вклад, чем, например, у двух относительно небольших молекул углеводов [2].



**Рис. 12.** Микрофотография изображения спиральных углеродных многостеночных нанотрубок [32]



**Рис. 13.** Микрофотографии сростков (а, б) и разветвленных (в) углеродных нанотрубок [35]



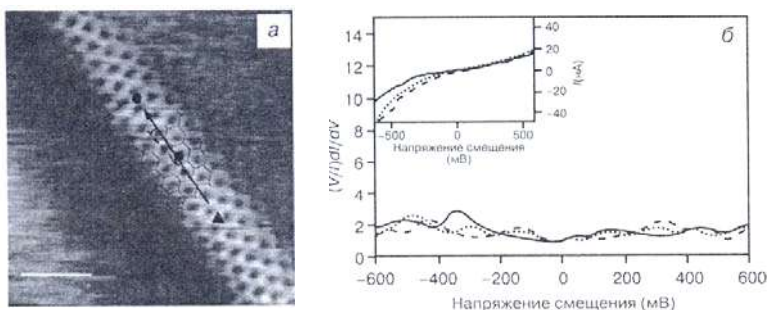


## 6.2 Свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки получаются в результате сворачивания графеновых слоев в бесшовные цилиндры с образованием бездефектной структуры или с наличием дефектов в виде встроенных в графитовую поверхность цилиндров 5- и 7-членных углеродных циклов. Нанотрубки могут быть многослойными и однослойными, что значительно влияет на их электронные, механические и химические свойства. Например, изогнутые нанотрубки отличаются по реакционной способности от прямых бездефектных нанотрубок. Путем модифицирования нанотрубок можно менять электронное строение и функциональные свойства, создавать новые материалы с совершенно неожиданными свойствами.

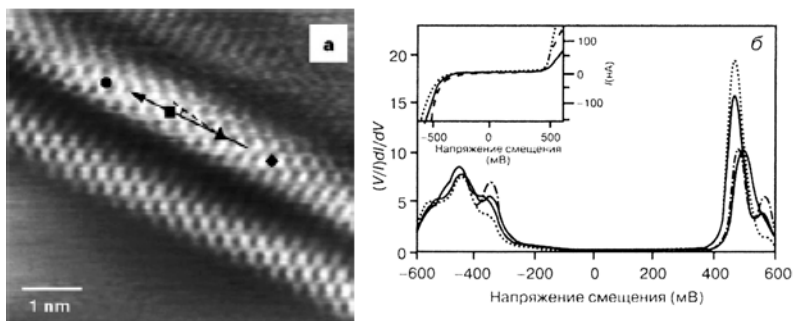
С момента своего открытия УНТ сразу же вызвали огромный интерес, поскольку расчеты показали, что нанотрубки обладают уникальными химическими и физическими свойствами для практического применения [26, 36]. Они демонстрируют целый спектр неожиданных электрических, магнитных и оптических свойств.

Свойства УНТ определяются электронной структурой и хиральностью. Нанотрубки могут быть проводниками либо полупроводниками в зависимости от схемы сворачивания графитовой плоскости [3]. Это было подтверждено методами сканирующей туннельной микроскопией и спектроскопией [4-10]. Для индивидуальных нанотрубок экспериментально были установлены зависимости тока от напряжения, по которым определили характер электропроводности нанотрубок, рис. 14 и 15 [4-6].



**Рис. 14.** Микрофотография ОУНТ (а) и плотность электронных состояний в области уровня Ферми, а также зависимость тока  $I$  от напряжения смещения  $V$  (вставка) металлической нанотрубки (б): сплошная стрелка показывает ось нанотрубки, а пунктирная показывает хиральность типа «кресло» [38, 40]





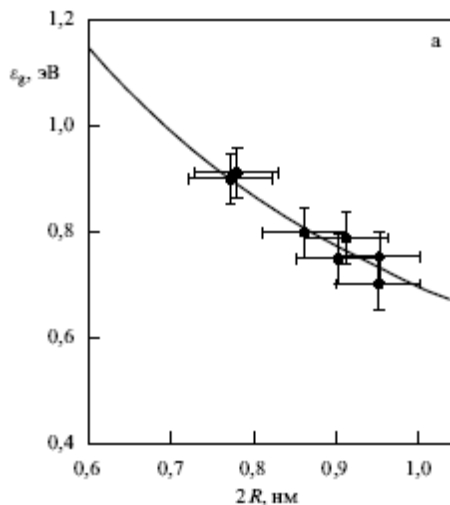
**Рис. 15.** Микрофотография ОУНТ (а) и плотность электронных состояний в области уровня Ферми (б), а также зависимость тока  $I$  от напряжения смещения  $V$  (вставка) полупроводниковой нанотрубки: сплошная стрелка показывает ось нанотрубки, а пунктирная показывает хиральность типа «зигзаг» [40]

Анализ экспериментальных данных подтвердил теоретические результаты о зависимости типа проводимости от геометрии нанотрубок. Было установлено, что металлическим типом зонной структуры обладают нанотрубки, для которых разность  $(n-m)$  кратна трем, т.е. треть нанотрубок. Другая часть нанотрубок должна обладать полупроводниковыми свойствами с шириной запрещенной зоны от нескольких десятых до примерно одного эВ, возрастающей с уменьшением диаметра нанотрубки [30-40]. Зависимость ширины запрещенной зоны  $\varepsilon_g$  от радиуса  $R$  и индексами хиральности идеальной однослойной нанотрубки была получена на основании модельных расчетов, рис. 16 [45] и в последующем подтверждена экспериментально [40,46].

При этом была подтверждена также связь между структурными и электронными характеристиками УНТ. Установлено, что УНТ типа «кресло»  $(n, n)$  обладают в основном металлическими свойствами, типа «зигзаг»  $(n, 0)$  – преимущественно полупроводниковыми свойствами, а хиральные  $(n, m)$   $n \neq m$  – преимущественно полупроводниковыми и диэлектрическими свойствами. Сочленение двух ОУНТ с разным характером проводимости или трех таких чередующихся ОУНТ открывает возможность создания простейших электронных приборов – самых маленьких диодов и транзисторов [16].

Как известно, молекулы с большой оптической нелинейностью третьего порядка, характеризующиеся значительной гиперполяризуемостью второго порядка, применяются при создании фотонных устройств – оптических переключателей, систем обработки данных,

защитных фильтров для глаз и сенсоров [17]. Установлено, что хиральные нанотрубки обладают оптической нелинейностью третьего порядка и могут конкурировать в качестве материала для нелинейной оптики с проводящими полимерами [47]. Определено, что трубки с хиральностью типа «зигзаг» имеют большие нелинейные оптические эффекты, а также трубки легированные азотом или бором [48]. Оптические свойства НТ зависят от симметрии, наличие или отсутствие «шапочки» и количества атомов углерода в НТ [49].



**Рис. 16.** Зависимость ширины запрещенной зоны от радиуса нанотрубки по результатам расчета [45]

Для защиты от лазерного излучения применялась водная суспензия однослойных нанотрубок и выявлен эффект оптического ограничения при длинах волн 1064 и 532 нм, причем оптическая прозрачность при повышении интенсивности излучения на три порядка может снизиться в 100 раз [50]. Установлено, что эффект оптического ограничения суспензий однослойных нанотрубок в воде, этаноле и этиленгликоле может сильно отличаться [51].

Как оказалось, многослойные углеродные нанотрубки обладают сильно выраженными нелинейными оптическими свойствами, которые сравнимы со свойствами суспензий сажи и фуллеренов  $C_{60}$  и объединяют в себе их достоинства [52, 53]. МУНТ могут модифицироваться с приданием им нужных оптических свойств, например путем заполнения.

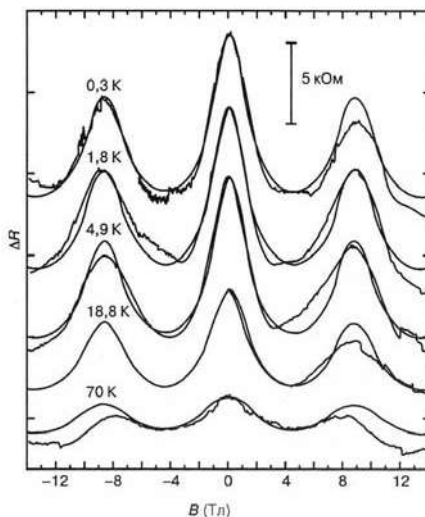


Углеродные нанотрубки обладают свойствами сверхпроводимости [54, 55]. Первоначально было установлено, что жгут примерно из сотни одностеночных нанотрубок или даже одностеночная нанотрубка, которые находятся при температурах около 1 К в контакте с двумя сверхпроводящими электродами, могут сами становиться сверхпроводниками. Этот эффект (индуцированной сверхпроводимости) связан с тем, что куперовские электронные пары, образующиеся в сверхпроводящих электродах, не распадаются при прохождении через нанотрубку. В последующем была зафиксирована собственная сверхпроводимость на жгуте из нескольких сотен параллельных одностенных нанотрубок, когда в качестве контактов использовали несверхпроводящие металлические материалы [56-58]. Удельное электрическое сопротивление очищенных нанотрубок металлического типа (хиральность типа «кресло») составляет порядка  $3 \cdot 10^{-6}$  Ом·см при 300 К, что на два порядка ниже по сравнению с волокнами с наибольшей электропроводностью, известными в настоящее время ( $10^{-4}$  Ом·см при 300 К). Плотность тока у ОУНТ (металлического типа) теоретически может достигать  $10^9$  (по некоторым данным, – даже  $10^{13}$ ) А/см<sup>2</sup>, что на много порядков выше, чем у известных проводников и сверхпроводников [27]. Бездефектные МУНТ, как показано экспериментально, допускают плотность тока до  $10^7$  А/см<sup>2</sup>, а при использовании контактов из Au и Ga до  $2 \cdot 10^8$  А/см<sup>2</sup>. Электропроводность МУНТ, даже если они имеют малодефектную структуру, определяется в основном свойствами их внешнего слоя. Например, медный проводник диаметром около 3 мм проводит 2 млн электронов в секунду, в то время как УНТ диаметром ~ 3 нм – на 6 порядков больше [27].

Подвижность носителей у ОУНТ полупроводникового типа может достигать 10000 и даже 20000 см<sup>2</sup>/(В·с), что заметно выше, чем у приборов с кремнием. Проведенные измерения показали, что в транзисторах с УНТ, имеющих длину канала более 300 мкм, подвижность при комнатной температуре в условиях полевого эффекта достигает 79000 см<sup>2</sup>/(В·с) [2].

Углеродные нанотрубки отличаются сильно выраженным магнитосопротивлением: их электропроводность зависит от индукции магнитного поля. При этом в большинстве случаев наблюдается рост проводимости с ростом величины магнитного поля [17]. При наложении внешнего поля в направлении оси нанотрубки происходят модуляции электропроводности, что объясняется проявлением квантовомеханического эффекта Ааронова–Бома (зависимость фазы электронной волны от потока магнитной индукции  $\Phi$ ), рис. 17 [58].





**Рис. 17.** Модуляции электросопротивления многостеночной нанотрубки с наложением внешнего поля вдоль ее оси [59]

При этом расчетные значения для МУНТ хорошо согласуются с экспериментальными данными для полого цилиндра с радиусом цилиндра, равным радиусу внешней оболочки. Эксперимент и расчет проводились для цилиндрического проводника диаметром 8,6 нм и длиной 170 нм, при угле между осью цилиндра и внешним полем, равным 4,4°. При отсутствии поля сопротивление, соответственно, равно 30,6, 30,1, 29,8, 25 и 21,4 кОм при температурах от 0,3 до 70 К [59]. УНТ обладают большой отрицательной магнитной восприимчивостью, что указывает на их диамагнитные свойства, и обусловлено, по всей видимости, протеканием электронного тока по окружности нанотрубки. Магнитная восприимчивость УНТ сильно падает с уменьшением температуры от 300 К.

Уникальность строения УНТ определяет и их теплопроводность, которая очень высока и проявляется лишь в направлении вдоль оси нанотрубки [60]. Расчетная величина коэффициента теплопроводности однослойных нанотрубок максимальна при 100 К и достигает 37 кВт/(м·К), что близко к абсолютному максимуму, найденному для алмаза и составляющему 41 кВт/(м·К) при 104 К. При комнатной температуре теплопроводность нанотрубок ниже этих величин, но зато превышает показатели алмаза и составляет 6,6 кВт/(м·К). Прямые измерения теплопроводности многослойных углеродных нанотрубок

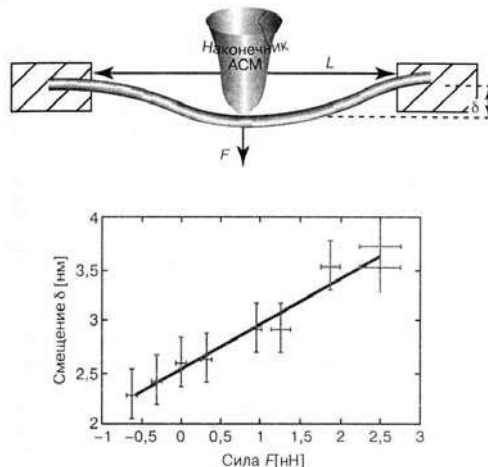


при комнатной температуре дали величину, превышающую 3 кВт/(м·К) [17]. Измеренные значения теплопроводности массивов УНТ заметно ниже рассчитанных значений и при комнатной температуре вдоль оси параллельно уложенных ОНТ превышают 0,2 кВт/(м·К), что сопоставимо с теплопроводностью металлов. У хаотично уложенных УНТ теплопроводность на порядок ниже. Тем не менее введение УНТ в полимеры заметно увеличивает их теплопроводность и теплоустойчивость. Получены композиты, содержащие УНТ и имеющие теплопроводность более 1 кВт/(м·К) [17].

Особенность идеальных УНТ заключается в их очень высокой механической прочности, сочетающейся с высокой упругостью, определяемой прочностью  $sp^2$ -связей C–C, большой плотностью упаковки атомов в графенах и отсутствием или очень малой плотности дефектов структуры [61–67]. По механическим свойствам нанотрубки превосходят большинство других материалов.

Установлено, что модуль *упругости* (модуль Юнга) ОУНТ зависит от их диаметра, хиральности и дефектности и достигает 1,25 ТПа (например, для трубок (10, 10) измеренная и рассчитанная величина близка к 640 ГПа) [2]. Объемная *сжимаемость* ОУНТ довольно велика и составляет  $0,024 \text{ ГПа}^{-1}$ . При сжатии ОУНТ в срезках полигонизируются или сплющиваются, но при снятии нагрузки восстанавливают свою форму. Отношение длинной и короткой диагоналей в сечении ОУНТ меняется от 0,991 при нулевом давлении до 0,982 при давлении 1,5 ГПа. Существует определенное критическое давление, при котором происходит структурный фазовый переход. Это давление для ОУНТ (10, 10) составляет  $\sim 2,1 \text{ ГПа}$  [2]. Для ОУНТ вполне достоверно были установлены количественные данные по механическим свойствам, рис. 5 [16, 61]. Исследованию механической прочности подвергались жгуты из однослойных нанотрубок, выращенные методом импульсного лазерного испарения в присутствии катализатора. Каждый жгут имел длину несколько микрометров и содержал от нескольких десятков до сотен нанотрубок, связанных между собой силами Ван-дер-ваальсового притяжения. Жгуты подвешивались между двумя металлическими стойками на расстоянии между стойками 4 мкм, а механическая нагрузка обеспечивалась наложением наконечника атомного силового микроскопа (см. рис. 18). Была установлена связь между смещением наконечника и поперечной нагрузкой на жгут, которая с определенного смещения имеет вид кубической зависимости характерной для упругой струны. В результате измерений было установлено, что прочность жгутов нанотрубок примерно в двадцать раз превышает соответствующее значение для высокопрочных сталей [16].





**Рис. 18.** Зависимость смещения от приложенной силы на жгут из ОУНТ, измеренная с помощью атомного силового микроскопа [16]

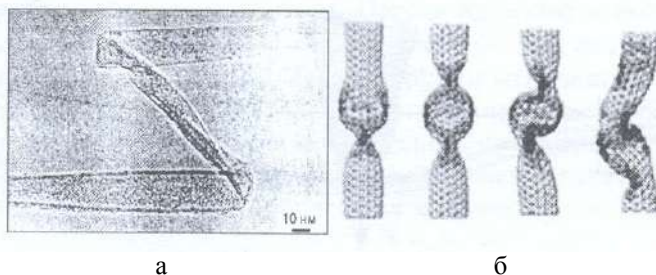
Модуль упругости для МУНТ по расчетам достигает значения 1,8 ТПа, а измеренная величина составляет около 1,3 ТПа (у обычных углеродных волокон она близка к 800 ГПа) [62]. МУНТ имеют предел прочности при *растяжении* от 11 до 63 ГПа (12%). Растяжение может сопровождаться образованием дефектов Стоуна–Уэльса, во всяком случае, при деформации на 4% энергетический барьер для образования таких дефектов снижается от 10,4 до 7,6 эВ, а при деформации на 11% – до 4,1 эВ [2].

У сростков ОУНТ модуль *упругости* может быть значительно ниже (например, при диаметре сростков от 15 до 20 нм всего около 100 ГПа). Сростки ОУНТ имеют предел прочности при *растяжении* 15–52 ГПа, что соответствует деформации при растяжении до 5,3% [2]. Слабое взаимодействие между трубками в сростках определяет низкое значение модуля *сдвига*, который близок к характерному для графита. Облучение ОУНТ электронами, вызывающее образование поперечных связей между отдельными УНТ в сростках, резко повышает модуль *сдвига* и некоторые другие механические характеристики (например, модуль *изгиба* сростков увеличивается в 30 раз).

Углеродные нанотрубки весьма эластичны и не разрушаются при изгибе, а обратимо складываются. Возникающее при этом в нанотрубке механическое напряжение стремится вернуть трубку в исходное состояние. Это свойство углеродных нанотрубок отличает их от большинства других материалов, имеющих сопоставимую



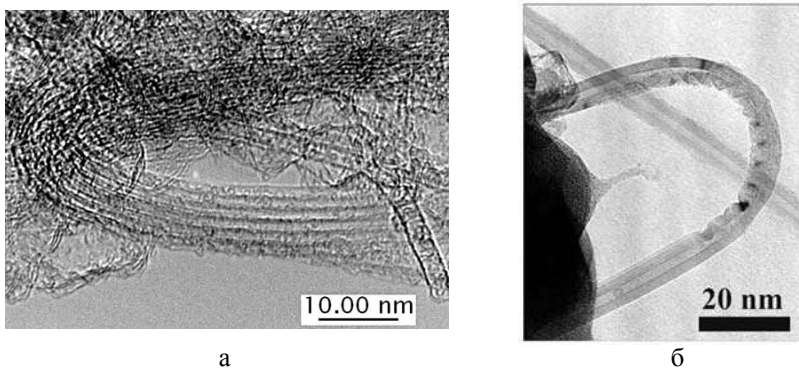
прочность, но являющихся весьма хрупкими. Как показали измерения, при изгибе ОУНТ на  $180^\circ$  ее поперечное сечение становится овальным, рис. 19 [16].



**Рис. 19.** Микрофотография (а) и компьютерная модель (б) ОУНТ при изгибе [16].

Выстроенные перпендикулярно поверхности подложки УНТ («лес») под нагрузкой вдоль осей складываются, как меха гармошки, причем предельная величина сжатия составляет 85 %. При снятии нагрузки нанотрубки быстро выпрямляются и возвращаются к своей начальной длине. Лишь после сотен циклов нагружения и снятия нагрузки выпрямление происходит не до начальной длины трубок. Такое поведение «леса» из УНТ делает его самым упругим из известных сегодня материалов.

Экспериментально показано, что углеродные нанотрубки могут упруго изгибаться без разрушения, рис. 20 [16,2]. Например, МУНТ диаметром 20 нм могут упруго изгибаться с радиусом изгиба до 80 нм.



**Рис. 20.** Микрофотографии МУНТ (а) и ОУНТ (б), повернутые на  $180^\circ$  [2, 16]





Сравнение некоторых механических характеристик углеродных нанотрубок со свойствами других материалов приведено в табл. 2, [2].

Механические свойства МУНТ отличаются от свойств ОУНТ (см. табл. 2). Установлено, что разрушение при растяжении МУНТ начинается с внешнего слоя. Однако механические свойства (в частности, модуль Юнга) МУНТ типа «ламповых абажуров» при их малой длине и малой величине угла конусности по расчетам могут превосходить таковые для ОУНТ и МУНТ с цилиндрическими стенками [2]. С увеличением длины и угла конусности ситуация становится обратной.

Таблица 2

**Сравнительные данные механических свойств материалов [2]**

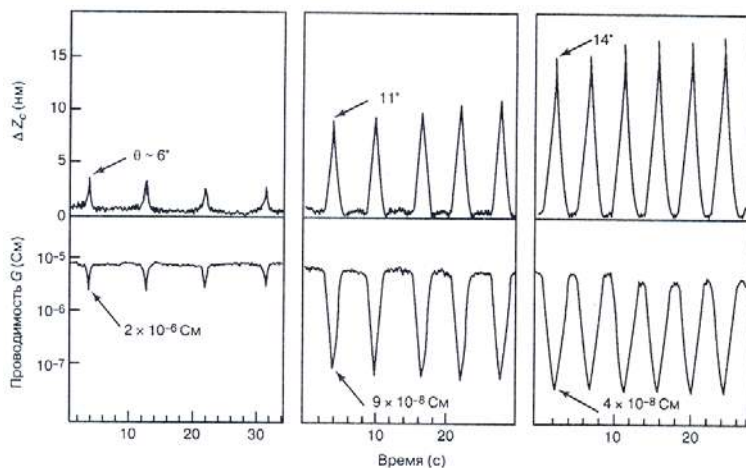
Свойство	Графит	Углеродное волокно	МУНТ	ОУНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3-7	300 – 600	300 -1500	0.4
Модуль упругости, ГПа	1000	200-800	500 -1000	1000 -5000	200
Удельная прочность, ГПа	50	2-4	200 – 300	150 – 750	0.05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100-400	250 – 500	500 -2500	26
Предельное растяжение, %	10	1-3	20 – 40	20 – 40	26

Как оказалось, удельная плотность углеродных нанотрубок намного меньше существующих материалов и для ОУНТ она равна  $1,4 \text{ г/см}^3$ , для МУНТ –  $1,8 \text{ г/см}^3$  и для однослойных НТ с ответвлением  $\sim 1,2 \text{ г/см}^3$  [2]. По удельной прочности, отнесенной к плотности, нанотрубки далеко превосходят все остальные материалы, что создает перспективу получения композитов с максимальной прочностью при значительно меньшем их весе.

Еще одно уникальное свойство присуще УНТ – это наличие электромеханического эффекта, суть которого заключается в значительном изменении электрической проводимости нанотрубки даже при небольшом изгибе [64]. Электромеханические характеристики металлической одностенной нанотрубки были изучены при воздействии острия атомного силового микроскопа на нанотрубку. Установлено, что деформация нанотрубки сопровождается уменьшением проводимости, рис. 21 [68]. При смещении центра нанотрубки на величину 80 нм приводит более чем к стократному падению проводимости



нанотрубки. После снятия нагрузки механические и электрические свойства нанотрубки полностью восстанавливаются. Расчеты методом молекулярной динамики показали, что сильные вариации электропроводности при изгибе нанотрубки обусловлены локальными изменениями гибридизации атомов С в области изгиба с  $sp^2$  на  $sp^3$  [68].



**Рис. 21.** Зависимость проводимости нанотрубки от угла изгиба (стрелки показывают угол изгиба нанотрубки) [37]

Свойства углеродных нанотрубок зависят от конкретного метода их получения и условий, которые поддерживаются в процессе синтеза. Получение образцов с высокой степенью чистоты и с заранее заданными свойствами является не простой задачей.

### 6.3 Области применения углеродных нанотрубок

Возрастающий интерес к нанотрубкам связан с возможностями их эффективного применения в различных отраслях промышленности [69-75]. Было установлено, что углеродные нанотрубки обладают уникальными химическими и физическими свойствами для практического применения [26, 36]. Малые размеры и уникальная структура определяет их необычные механические и электронные свойства, причем электронные свойства нанотрубок можно целенаправленно изменять в широком диапазоне. Нанотрубки более устойчивы по сравнению с графитом, так как в них нет висячих связей, что делает их химически инертными. Они могут применяться в качестве напол-



нителей для получения различных композитных материалов, сочетающих в себе прочность и легкость, поглощающих энергию удара и при необходимости могут быть электропроводными. УНТ могут применяться в качестве материалов, повышающих емкостные свойства конденсаторов и химических источников тока.

УНТ демонстрируют целый спектр неожиданных электрических, магнитных и оптических свойств. Нанотрубки могут быть проводниками либо полупроводниками в зависимости от схемы сворачивания графитовой плоскости [26]. На них изготавливаются самые маленькие диоды и транзисторы. Они хорошо служат эмиттерами электронов и уже используются в качестве катодов в рентгеновских трубках и кинескопах. Могут найти применение в качестве механических приводов [36], в катализе [76], в качестве адсорбентов [77], датчиков [78]. Композиты на основе УНТ обладают свойством сильного поглощения электромагнитного излучения и высокой теплопроводностью. УНТ способны выдерживать высокую плотность электрического тока (теоретически до  $10^9$  А/см<sup>2</sup>), на много порядков превышающую известные проводники и сверхпроводники. Высокая жесткость НТ сочетается с упругостью и способностью обратимо возвращаться в исходное состояние без изменения свойств после снятия нагрузки. При изгибании УНТ также проявляют исключительную эластичность, и после снятия нагрузки распрямляются. Однако, самое выдающееся их свойство это прочность [79]. Они в 100 раз прочнее стали и в 6 раз легче, а шнур, сплетенный из них, в 20 раз прочнее стального троса.

*Применение УНТ для получения композитов.* Нанотрубки являются идеальным упрочняющим наполнителем для матриц различного химического состава (металл, керамика и др.) и при этом многие показатели композитов значительно могут превосходить аналогичные параметры исходного материала. Значительно большее отношение длины к диаметру (1000 и более) позволяет упрочнять композиты, а также сравнительно малая их длина позволяет использовать для получения полимерных композитов стандартное оборудование и производить изделия любой формы, применяя литье. Как известно применение углеродных волокна ограничивает выбор формы, так как они хрупки.

Высокая жесткость углеродных нанотрубок со значительной упругостью (модуль по Юнгу приближается к 1,25 ТПа) и прочностью на растяжение (предел прочности у МУНТ достигает 63 ГПа, что в 50-60 раз больше, чем у высококачественной стали), а также способность НТ выдерживать давление до 100 ГПа, что на два порядка выше, чем у других волокон, позволяет их применять для изготовления пуленепробиваемых жилетов, бамперов автомобилей, в авиационной и ракетной



технике, а также для строительства сейсмоустойчивых зданий и сооружений [80-84].

Другим свойством НТ является их пластическая деформация – очищенные ориентированные высококристаллические ОУНТ обратимо сжимаются до малого объема, что делает их перспективными для аккумулялирования механической энергии [85, 86]. При этом плотность НТ плавно увеличивается пропорционально усилию сжатия и в конечном итоге достигает плотности графита. Поведение НТ при сжатии аналогично свойствам идеальной плоской пружины. Подобное явление отмечено и в многослойных углеродных нанотрубках.

В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее предпочтительными при получении полимерных композитов являются ОУНТ, так как внутренние слои многослойных НТ не работают на упрочнение [87]. Однако исследование композита на основе эпоксидной смолы с добавкой 5% по массе МУНТ показало, что при растяжении работают в основном внешние слои НТ, а при сжатии – все слои НТ [88]. Показано, что композиты с добавкой МУНТ при механических испытаниях более чем в 10 раз эффективнее переносят нагрузку по сравнению с обычными волоконными наполнителями [89, 90]. Благодаря высокой теплопроводности НТ многие композиты отличаются повышенной теплостойкостью по сравнению с исходными полимерами и меньшей склонностью к возгоранию.

Механическая прочность керамических композитов, содержащих  $\text{SiO}_2$  и 6% по массе УНТ, примерно вдвое выше, чем у обычной керамики [2]. Керамический композит на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 5–10% УНТ и 5% порошкообразного Nb оказался в 5 раз более устойчивым к растрескиванию и в  $10^{13}$  раз более электропроводным, чем обычная керамика из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку УНТ были уложены параллельно друг другу, тепловые свойства композита оказались необычны: он проводит тепло в одном направлении и отражает в перпендикулярном ему.

Перспективно применение НТ для получения на основе пластиков композитов, не накапливающих статическое электричество. Установлено, что достаточно в полимер вводить 0,03–0,04% по массе ОУНТ или 1–3% по массе МУНТ диаметром 10–12 нм, 7–9% по массе углеродных волокон и 12–15% по массе сажи [2]. Такие материалы очень востребованы при изготовлении шлангов для подачи горючих жидкостей и газов. При этом НТ значительно превосходят наполнители из частиц металлов и пока не имеют конкурентов среди материалов для бытовой электронной техники. Электропроводные композиты, содержащие нанотрубки, могут быть использованы в автомобилестроении для замены металлических кузовов, так как позволяют производить окрашивание с электростатической зарядкой



капелек краски [87]. Композит на основе смеси полифениленового эфира и полиамида, содержащий 10% нанотрубок хорошо показал себя в этом отношении [27]. При введении в эпоксидную смолу всего 0,1% НТ увеличивает ее электропроводность на несколько порядков, что значительно превышает значения, полученные при введении такого же количества сажи [28].

Композиты с УНТ могут служить средством защиты от электромагнитного излучения с высокой эффективностью. Из таких композитов можно создавать защитные устройства в антеннах, в волноводах, делать антирадарные покрытия. В композите, основой которого является матрица из этилметакрилата, при введении 23% по массе ОУНТ диаметром 10 нм повышается диэлектрическая проницаемость толстых пленок при 500 МГц почти в 35 раз [93].

При введении ОУНТ в прозрачные полимеры получают материалы, способные заменить единственный прозрачный электропроводный композит из оксидов индия и олова. Высокая технологичность новых материалов обусловлена тем, что они гибки, в то время как оксиды отличаются хрупкостью [2].

В меньшей степени, по сравнению с полимерами, исследуются композиты с введением НТ в металлы. Введение НТ в алюминий путем горячего прессования порошкообразной смеси несколько увеличивает электрическое сопротивление алюминия при комнатной температуре и приводит к резкому падению сопротивления при 80 К [94]. Введение НТ в титановую матрицу сильно повышает твердость титана [95].

Перспективно также применение НТ для создания актюаторов – исполнительных механизмов и искусственных мускулов, для функционирования которых достаточно напряжение 1–4 В, когда для ранее исследованных материалов требовалось не менее 30 В [96, 97]. При этом изменение линейных размеров достигало 1%, а развиваемое усилие в одном цикле  $\sim 3 \cdot 10^7$  Дж·м<sup>-3</sup>, т. е. почти в 30 раз больше, чем у лучших сегнетоэлектрических, электрострикционных и магнитоэлектрических материалов и даже больше чем у мускулов человека. Искусственные мускулы могут применяться в качестве актюаторов, действующих в жестких условиях, например, в качестве внешних стеклоочистителей космических кораблей, в реактивных двигателях при 1000°C. Также возможен процесс обратного преобразования механической энергии в электрическую, что может найти применение при создании электрических установок с использованием силы морских волн.

*Применение в электронной технике.* Непрерывная минитюризация и повышение быстродействия электронных устройств на основе кремния не могут длиться бесконечно [98]. При переходе от



современных микрометровых (0,3-1,0 мкм) к нанометровым размерам (~10 нм) вступают в действие квантовые эффекты, и материалы изменяют свое поведение. Пределом миниатюризации можно считать использование в качестве функциональных устройств отдельных молекул или квантовых точек. Однако к молекулам трудно присоединять контакты. В этой связи наиболее перспективным материалом для применения в молекулярной электронике являются углеродные нанотрубки [99-102]. В зависимости от строения НТ обладают металлической или полупроводниковой проводимостью и это позволяет использовать их в качестве гетероструктур с переходами металл-металл, металл-полупроводник и полупроводник-полупроводник. Особое внимание уделяется однослойным нанотрубкам, которые могут послужить основой для создания нового поколения интегральных схем. Уникальные электронные свойства НТ уже в ближайшее время могут быть использованы для создания различных приборов: микрочипов нового поколения электронных, логических, механических и электромеханических устройств. Теоретическая скорость переключения электронных устройств с НТ достигает 10 ТГц.

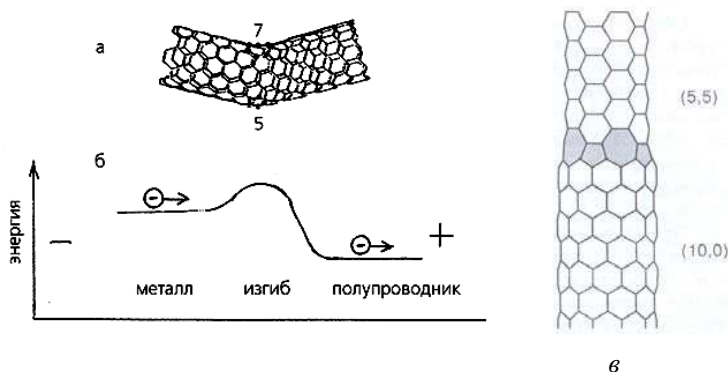
Бездефектные металлические нанотрубки пропускают электрический ток баллистически без выделения тепла, а плотность тока достигает такого значения, при которой классический проводник сразу бы испарился (до  $10^7 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ). В идеальных баллистических проводниках проводимость носит квантовый характер, а закон Ома не работает: сопротивление не зависит от длины и теоретически приближается к квантовому пределу – 6500 Ом [103-106].

Поскольку основными структурными элементами интегральных схем являются диоды, то на их создание с применением НТ в первую очередь было направлено внимание исследователей. Переходы в НТ могут возникать в результате различных модификаций: соединения двух нанотрубок различного диаметра с различными электронными свойствами; изгибанием НТ; частичным заполнением внутренней полости НТ с приданием заполненной части иных электронных свойств; разветвлением НТ, приданием им Y- или T-образной формы. Соединение двух различных по диаметру нанотрубок обеспечивается появлением в шестиугольной атомной сетке парных дефектов из пяти- и семиугольников. Если эти пары образуют кольцо, то НТ остаются соосными, а в случае их размещения на противоположных сторонах происходит изгиб НТ, рис. 22 [16, 107].

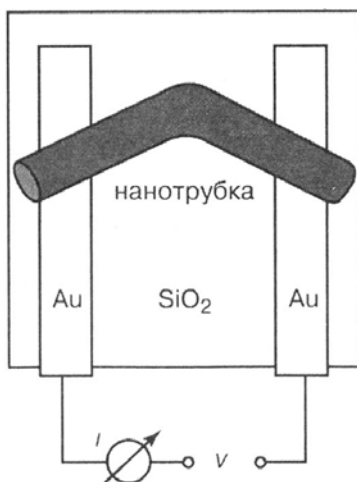
В этом случае получается полупроводниковый переход: слева – металл (НТ типа кресло), справа – полупроводник (НТ типа зигзаг). В такой НТ возникает потенциальный барьер, высота которого примерно равна половине ширины запрещенной зоны полупроводниковой нанотрубки и электрический ток может течь только в одном направлении –



из области с большей энергией в область с меньшей энергией (см. рис. 22). Это свойство такого типа НТ используется для создания выпрямляющего диода, рис. 23 [108, 109].



**Рис. 22.** Схема изогнутой НТ с дефектом из 5- и 7-угольника (а) и его влияние на энергию подвижных электронов (б); в – соосная НТ, в которой пара из 5- и 7-угольника образуют кольцо [16, 107]



**Рис. 23.** Схема выпрямляющего диода на изогнутой нанотрубке со структурным дефектом пятиугольник-семиугольник [109]

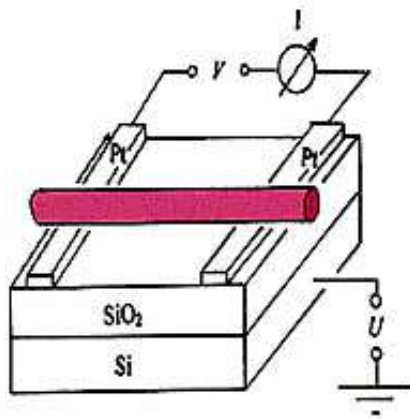
В таком диоде НТ лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводами из золота или платины.



Вольтамперная характеристика для такой системы нелинейная. Ток через нанотрубку резко возрастает после достижения порогового значения напряжения смещения  $V = +2$  В, приложенного к полупроводниковому концу гетероперехода, а при изменении полярности напряжения смещения ток через систему не идет. Если к кварцевой нетокопроводной подложке приложить положительное напряжение  $V_3$ , пороговое напряжение смещения возрастает, а при отрицательном  $V_3$  – уменьшится [109]. Наилучшим образом такая система работает как диод при  $V_3 = -4$  В.

Соединением двух нанотрубок одного типа получают и нанорезисторы. Например, соединяя две металлических НТ, имеющих при комнатной температуре сопротивление 56 и 101 кОм, получаем нанорезистор со значительно большим сопротивлением 608 кОм, сильно зависящим от температуры: при понижении температуры до 50 К сопротивление возрастает на порядок [16, 109].

Получение полевых транзисторов – устройств, в которых перенос заряда управляется внешним полем, было реализовано на основе полупроводниковых и металлических нанотрубок, работающих при комнатной и сверхнизкой температуре. Вначале прототип одноэлектронного транзистора был создан из сростков однослойных нанотрубок [103], а затем были проведены исследования и доказана возможность получения транзисторов из одиночных НТ, рис. 24 [104, 110].



**Рис. 24.** Схема первого полевого транзистора на полупроводниковой нанотрубке [110]

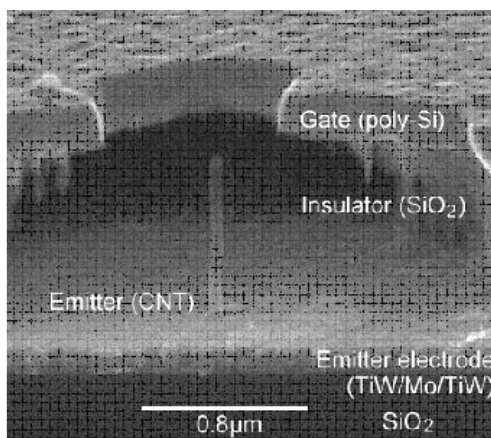
Нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводами, в качестве третьего





электрода (затвора) используется кремниевый слой. В дальнейшем были получены прототипы транзисторов на основе применения многослойных НТ [111]. Получение электронных устройств (диодов, транзисторов, интегральных схем и т.д.) на основе НТ – не простое дело, так как приходится работать с нанообъектами, невидимыми невооруженным глазом. Разработаны различные приемы по изготовлению электронных устройств и схем на основе ОУНТ и МУНТ с использованием электронно-лучевой литографии, наноманипулирование с помощью атомного силового микроскопа, рассмотрены способы сортирования и размещения НТ в пространстве между электродами [112, 113]. Химические методы организации структур из НТ требуют детального исследования, поэтому преимущественное манипулирование нанотрубками при изготовлении устройств осуществляют с помощью сканирующих зондовых микроскопов [111, 114, 115].

*Полевые эмиттеры.* Свойство электронной эмиссии некоторых материалов применяется для изготовления электронно-лучевых трубок дисплеев и источников света. Обычно эффект полевой эмиссии – испускание электронов с поверхностей, имеющих большую кривизну (острия, лезвия, шероховатости), под действием приложенного напряжения – удается наблюдать лишь в ультравысоком вакууме и при высоких напряжениях, причем ток эмиссии ограничен несколькими микроамперами. Вакуумные трубки для дисплеев с катодными термоэмиссионными источниками электронов в последнее время заменяют компактными плоскими дисплеями с полевыми (автоэлектронными, или туннельными) эмиттерами, рис. 25 [2, 116, 117].

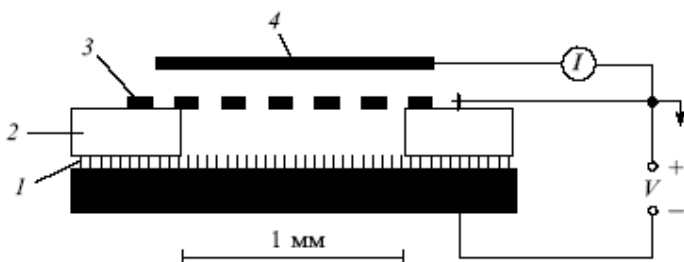


**Рис. 25.** Изображение эмиссионного дисплея [2]



Для изготовления полевых эмиттеров используют сложную технологию и дорогие материалы: острия из монокристаллического кремния, алмазные пирамидки. Однако преимущества полевых эмиттеров перед термоэмиссионными источниками очевидны: малые размеры, небольшие затраты энергии при работе, высокая плотность тока эмиссии, отсутствие нагревателей, поэтому в последнее время разработки в этом направлении ведутся довольно интенсивно. Например, эмиттеры из углеродных волокон диаметром – 7 мкм не требуют столь глубокого вакуума, как другие материалы [118].

Углеродные нанотрубки обладают сравнительно одинаковым механизмом полевой эмиссии с графитовыми материалами, что позволяет их использовать в качестве полевых эмиттеров, рис. 26 [119, 120].



**Рис. 26.** Схема полевого эмиттера из НТ: 1 – пленка, состоящая из НТ, перпендикулярных поверхности подложки; 2 – изолирующий слой слюды; 3 – решетка; 4 – анод [120]

Для работы полевого эмиттера из НТ не требуется слишком глубокого вакуума. Перспективность использования для полевых эмиттеров углеродных нанотрубок определяется их уникальными свойствами: большому отношению длины к диаметру, малому радиусу кривизны кончика, высокой проводимости, теплопроводности и химической устойчивости. В полевых эмиттерах на основе очищенных МУНТ работа выхода электронов равна 4,3 эВ (графит – 4,4 эВ, недостаток графита – быстрое деградирование при эксплуатации) и повышается до 4,8 эВ при окислении поверхности [121]. Однако у пленок на основе НТ работа выхода существенно ниже, чем у графита [122].

Катод, изготовленный из НТ, может иметь площадь до сотен квадратных сантиметров, недорог и устойчив на воздухе [123, 124]. Плотность тока эмиссии у НТ может достигать  $10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  при низком отпирающем значении электрического поля ( $0,8 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$ ) [125, 126]. Эмиссия электронов однослойными НТ, нанесенными на подложки Si *n*-типа создавала стабильную и воспроизводимую плотность тока до

25 мА·см<sup>-2</sup> [127]. Однослойные НТ имеют более низкие отпирающие значения, чем многослойные, но последние характеризуются большим временем жизни [128].

Исследования показали, что эмиттировать электроны способны открытые и закрытые НТ [129]. Отмечено наличие большей эмиссии электронов закрытыми НТ, хотя теоретически открытые НТ должны давать больший ток эмиссии, но наличие примесей (например, кислорода) на кончике открытых НТ, снижают их эмиссию [130]. Ток эмиссии для столь малых размеров, которыми обладают НТ, независимо от вида, является достаточно большим. Эмиссионные свойства НТ различного строения и происхождения заметно отличаются, табл. 3 [131].

Таблица 3

**Значения среднего коэффициента полевого усиления ( $\beta$ ), отпирающей и пороговой напряженности поля ( $E_t$  и  $E_{thr}$ ), среднего полупериода жизни НТ ( $\tau$ ) при плотности тока 0,2 мА·см<sup>-2</sup> для различных образцов НТ [131]**

НТ	$\beta$	$E_t$ , В·мкм <sup>-1</sup>	$E_{thr}$ , В·мкм <sup>-1</sup>	$\tau$ , ч
Многослойные раскрытые закрытые каталитические	1100	4,5	30	20
	1600	1,1	2,2	120
	830	5,6	14	10
Однослойные	3400	1,5	3,9	12,9

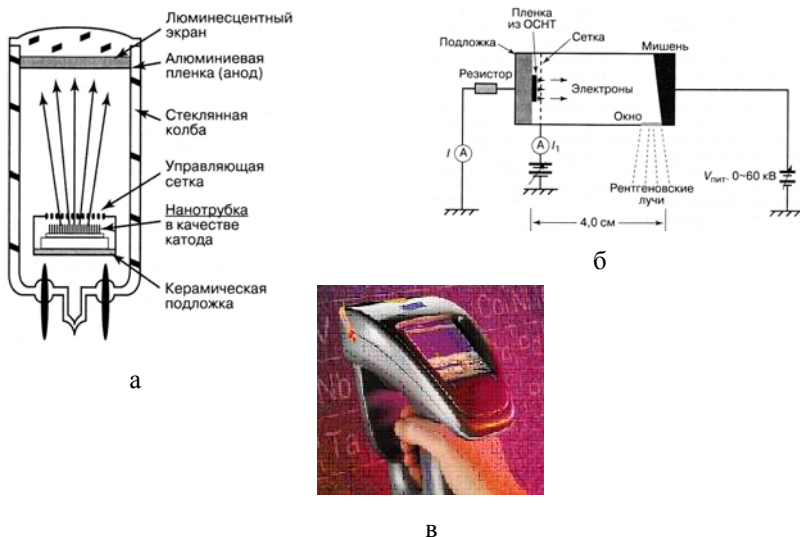
Получены результаты эмиссионных характеристик лучших образцов эмиттеров из НТ ( $\beta = 17000-33000$ ,  $E_t \leq 1,0$  В·мкм<sup>-1</sup>), что характеризуется высокой плотностью и качеством укладки НТ [132]. Эти характеристики эмиттеров из НТ приближаются к рекордным значениям, которые были достигнуты у эмиттеров на основе кремниевых усов с алмазными шапочками на концах [133].

Показано, что основные технологические характеристики эмиттеров из НТ – плотность тока эмиссии, величина отпирающего напряжения, яркость свечения, время жизни – могут быть лучше, чем у аналогичных устройств из других материалов и у термокатодов. Полевые эмиттеры из НТ могут использоваться не только при изготовлении дисплеев, но и при производстве источников света, рентгеновских аппаратов, микротриоды, клистроны и др., рис. 27 [2, 16].

Способность НТ излучать электроны при относительно небольшом приложенном напряжении (что требует малых затрат энергии при сохранении высокой плотности тока) позволила создать генератор



микроволн на основе НТ, что может найти применение в устройствах беспроводной связи [134]. Для создания сотовых телефонов можно использовать свойство НТ менять электрические характеристики под воздействием механических напряжений. Эффективно применение электродов из НТ в газоразрядных трубках устройств, использующихся для защиты телекоммуникационных систем от ударов молнии и от перенапряжений при коротких замыканиях. Характеристики первых газоразрядных трубок на основе НТ оказались перспективными и даже лучше, чем промышленные [135].



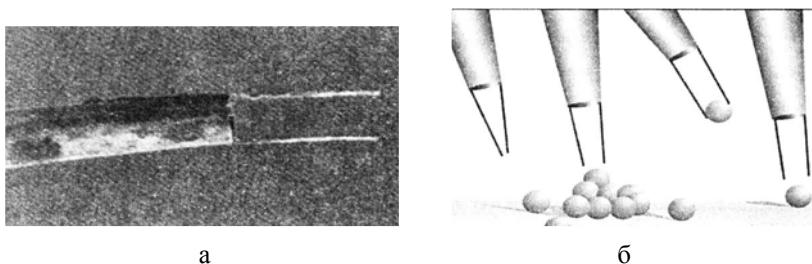
**Рис. 27.** Схема источника света (а), источника рентгеновского излучения (б) и его фото (в), в которых используется электронная эмиссия из углеродных нанотрубок [2, 16]

Существует идея создания на основе НТ элементов памяти [136]. Элементы могут состоять из коротких отрезков закрытых НТ (10, 10) диаметром 1,4 нм, внутри которых находится молекула  $C_{60}$ , содержащая ион щелочного металла, например  $K@C_{60}^+$ . Под действием электрического тока эта молекула может перемещаться в одну (бит 0) или другую сторону (бит 1), причем для ее перемещения требуется всего 4 пс, что в 10 раз меньше, чем у обычных переключаемых элементов [136]. Рассмотрены перспективы создания на основе НТ элементов оперативной памяти для молекулярных компьютеров. Ожи-

дается, что емкость таких устройств будет в 10000-30000 раз, а скорость действия в 1000-10000 раз выше, чем у ныне существующих [137].

*Применение в аналитической технике.* Однослойные нанотрубки способны менять величину термо-э.д.с. и электрическое сопротивление при адсорбции молекул  $N_2$  или He [138]. Это позволяет создавать химические сенсоры газов, так называемый «электронный нос». Показано, что химические сенсоры на основе однослойных НТ чувствительны к таким газам, как  $NO_2$  или  $NH_3$ , и обладают очень быстрым временем отклика [139]. Сам датчик очень миниатюрен – его размеры не превышают нескольких микрометров, просто устроен – НТ между двумя проводниками, и работает при комнатной температуре. Их чувствительность на 3 порядка выше, чем у обычных твердотельных датчиков. Наличие всего лишь 0,02% NO, увеличивает электропроводность на 3 порядка уже через 10 секунд, а введение 1%  $NH_3$  уменьшает ее на 2 порядка за 2 минуты [139]. Ведутся разработки по применению НТ в качестве сенсоров для анализа  $CO_2$ , отравляющих боевых газов и жидкостей, биосенсоров для исследования различных биологических молекул и объектов (например, глюкозы и холестерина) [140-142].

Учитывая высокую упругость нанотрубок, предложено использовать их в конструкции нанопинцета для переноса частиц нанометрового размера, рис. 28 [143].



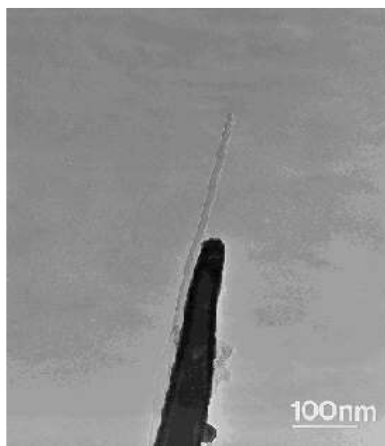
**Рис. 28.** Изображение нанопинцета: внешний вид (а) и принцип действия (б) [143]

Работа нанопинцета основана на возникновении сил электростатического притяжения между концами нанотрубок при подаче напряжения: концы НТ изгибаются и при достижении порогового значения 8,5 В замыкаются. Рассматривается возможность применения такого нанопинцета для измерения электрического сопротивления наночастиц, в качестве механического нанопереклювателя, логического устройства без тока и с током (ноль и единица). Расчет



показано, что для замыкания концов двух нанотрубок диаметром 10 нм и длиной 5 мкм необходимо напряжение в 0,1 В [143].

Нанотрубки могут найти применение в качестве зонда для сканирующего туннельного микроскопа и в качестве кантилевера для атомного силового микроскопа, рис. 29 [144]. Основной недостаток применяемых материалов (зонды из вольфрама или платины, кантилеверы из кремния или  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) – это частые поломки при соприкосновении с исследуемой поверхностью. Использование НТ для этих целей снимает эту проблему. Радиус кривизны для зондов туннельного микроскопа из однослойных нанотрубок равен 3-6 нм, а в ряде случаев может быть равен 0,2-0,5 нм, что в несколько раз меньше, чем у обычных зондов и позволяет проникать в узкие углубления, повышая разрешающую способность, а также дает возможность работать с биологическими объектами, не повреждая их [145, 146].



**Рис. 29.** Изображение вольфрамового зонда с острием из nanoуглеродной нанотрубки [144]

Нанотрубки обладают уникальной оптической нелинейностью по сравнению с существующими материалами, применяемыми для создания фотонных устройств – оптических переключателей, систем обработки данных, защитных фильтров для глаз и сенсоров. Особенности строения электронной структуры НТ делает их перспективными по применению в устройствах нелинейной оптики [147-150].

*Применение нанотрубок в энергетике.* Еще одним направлением по использованию нанотрубок с их неординарными свойствами – это применение в литиевых источниках тока, в которых литий интерка-



лирован в графит или другие углеродные материалы [151]. Если емкость графита ограничена одним атомом лития на шесть атомов углерода, то емкость сростков НТ должна быть выше этой величины и достигать величины, отвечающей составу  $\text{LiC}_2$ , поскольку литий можно вводить между НТ в сростках и внутрь самих НТ [152]. В связи с этим применение НТ в литиевых источниках тока перспективно. Уже созданы Li-аноды на основе однослойных и многослойных НТ с разрядной емкостью соответственно 640 и 385  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , что гораздо выше, чем в ранее полученных промышленных образцах (например, емкость литиевых батарей с графитовыми электродами – 280-330  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ) [151, 153-155].

Перспективно применение НТ для изготовления суперконденсаторов, обладающих высокой емкостью и выдерживающих большое число циклов зарядки-разрядки. Довольно развитая поверхность НТ (более 300  $\text{m}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ) позволяет значительно увеличить емкость конденсаторов с двойным электрическим слоем [156]. Удельная емкость НТ размером  $\sim 8,0$  нм, полученных каталитическим пиролизом, в 38 % растворе серной кислоты достигает при частоте 1 и 100 Гц соответственно 102 и 49  $\text{F}\cdot\text{г}^{-1}$ . Плотность энергии одиночной ячейки составляет более 8000  $\text{Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$  [157]. Созданы конденсаторы с электродами блочного типа из НТ с удельной емкостью 90  $\text{F}\cdot\text{г}^{-1}$  [158]. Малые размеры конденсаторов на основе НТ можно применять для питания лазеров, наручных часов, в устройствах запуска электродвигателей, ламп-вспышек, а также они могут найти применение в военном деле для создания летающих разведывательных средств размером с птицу или насекомое [156].

Широко исследуется применение НТ в качестве аккумуляторов для хранения водорода [159-164]. Легкость, малогабаритность, большая удельная поверхность и надежность системы делают НТ незаменимым материалом для хранения водорода. Установлено, что для 500-километрового пробега автомобиля с перезаряжаемым водородным «баком» необходимо 3,1 кг  $\text{H}_2$ , что требует емкости «бака» в 62  $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$  и концентрации  $\text{H}_2$  в насыщенном материале не менее 6,5 % [135]. Расчетом было показано, что при 77 К необходимая емкость «бака» в 62  $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$  достигается при применении однослойных нанотрубок диаметром 0,6 нм при межтрубном расстоянии  $> 1,0$  нм. Присутствие на НТ электрического заряда должно увеличить емкость водорода на 10-20% при 298 К и на 15-30 % при 77 К [165]. Проведенные исследования показали, что чистые однослойные НТ при 80 К и давлении 12 МПа насыщаются до содержания водорода 8,25 масс. % [166]. Показано, что специально обработанные НТ диаметром 1,85 нм могут хранить при комнатной температуре и давлении



10 МПа до 4,2%  $H_2$  от своей массы, при этом 80% водорода может быть выделено при обычном давлении, а остальная часть – при нагревании [164]. Емкость оставалась практически неизменной после четырех циклов зарядки-разрядки. Исследования в данном направлении продолжаются.

#### 6.4 Методы идентификации углеродных нанотрубок

Методы исследования структуры углеродных нанотрубок не отличаются от традиционных методов, которые применяются для исследования структуры нанометровых объектов, включая рентгеновскую и нейтронную дифрактометрию, атомную силовую микроскопию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, а также оптическую спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света. Большинство перечисленных методов может быть применено только для исследования большого количества нанотрубок с примерно одинаковыми структурными параметрами. При этом в результате измерений могут быть получены усредненные структурные характеристики нанотрубок без детального анализа свойств индивидуальных объектов. Для получения полной характеристики НТ требуется применение набора разнообразных методов.

Электронная микроскопия позволяет получать, наблюдать и регистрировать изображения объектов, «оттененных» пучками ускоренных электронов в условиях глубокого вакуума. Поскольку многослойные нанотрубки гораздо крупнее однослойных, их наблюдают при использовании растрового электронного микроскопа, а индивидуальные однослойные нанотрубки наблюдаются только в просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения. Просвечивающий микроскоп обычного разрешения с ускоряющим напряжением 60-200 кВ имеет предел разрешения в несколько нанометров. Этот метод позволяет различать МУНТ, определять внешний диаметр и длину сростков ОУНТ, отдельных МУНТ, грубо различать расположение графеновых плоскостей [1]. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения использует ускоряющее напряжение до 400 кВ, имеет предел разрешения 0,15–0,30 нм и позволяет видеть атомные слои. С ее помощью удастся определять диаметр ОУНТ, тонких МУНТ, строение сростков ОУНТ, строение стенок МУНТ, измерять расстояния между графеновыми плоскостями в МУНТ.

Интерес представляет определение параметров хиральности и распределение нанотрубок по диаметрам, что можно сделать методом дифракции электронов на пространственной периодической структуре, которую представляет собой жгут, составленный из нескольких

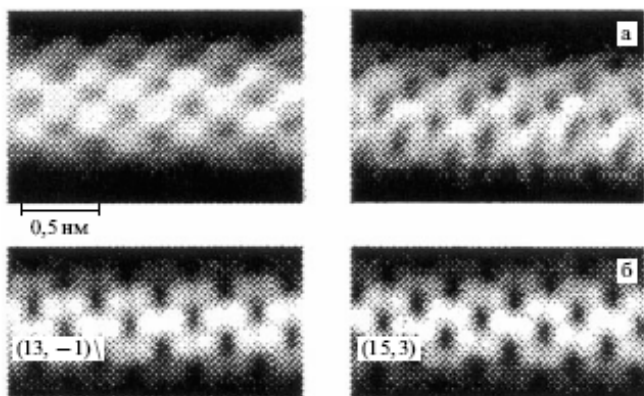


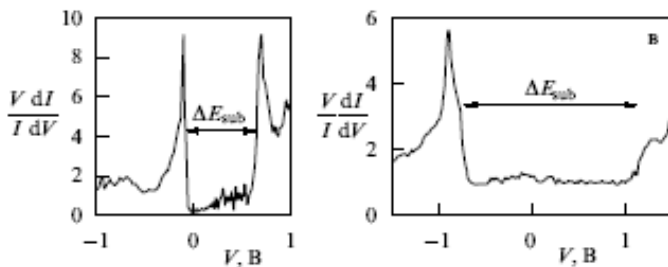


десятков однослойных нанотрубок. Прямые измерения хиральности нанотрубок выполнены с использованием электронно-дифракционного микроскопа с чрезвычайно малым поперечным сечением электронного пучка (около 0,7 нм), быстро сканирующего по области диаметром 10-20 нм, заполненной жгутом нанотрубок [21]. Было исследовано 35 жгутов диаметром от 3 до 30 нм. Практически все жгуты (кроме 2) состояли из нанотрубок с хиральностью, близкой к (10, 10). Детальный анализ показывает, что 44% нанотрубок имеет хиральность (10, 10), 30% – (11, 9) и 20% – (12, 8).

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) при разрешающей способности до 0,01 нм позволяет непосредственно измерять хиральность и диаметр УНТ, а по их величинам определять индексы ( $n$ ,  $m$ ). Образцы диспергируют с помощью ультразвуковой обработки в среде органических растворителей и наносят на электропроводную подложку. Он содержит металлический игольчатый зонд, расположенный перпендикулярно исследуемой поверхности. Зонд с помощью пьезопривода подводится к поверхности до возникновения туннельного тока, величина которого зависит в первую очередь от зазора между кончиком зонда и поверхностью. Если зонд сканировать по поверхности, поддерживать величину тока постоянной и измерять положение зонда, можно получить рельеф поверхности. При сканировании можно также измерять силу тока, а затем преобразовать полученные данные в рельеф поверхности [167].

Для исследования хиральности индивидуальных однослойных нанотрубок был применен сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) [167]. На рис. 31 приведены типичные изображения двух индивидуальных нанотрубок, отличающихся друг от друга диаметром и углом хиральности [168].





**Рис. 30.** СТМ-изображения и туннельные электронные спектры двух индивидуальных однослойных нанотрубок: а – изображения, восстановленные по показаниям СТМ; б – изображения, вычисленные для нанотрубок с индексами хиральности (13, -1) и (15, 3); в – восстановленные на основании СТМ-измерений карты плотности заполненных состояний, указывающие на полупроводниковые (слева) и металлические (справа) свойства нанотрубки [168, 17]

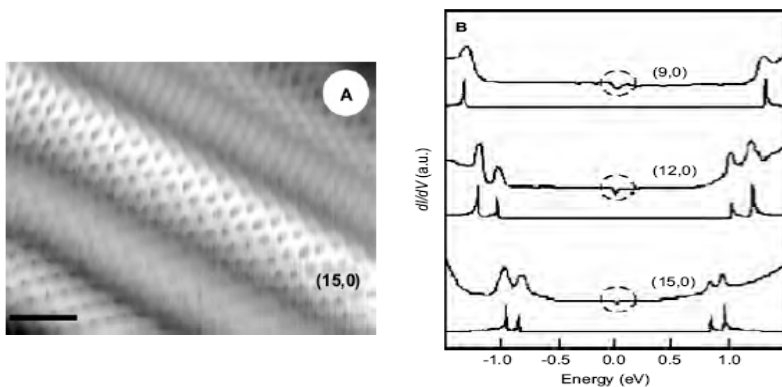
Одна из них является полупроводником с шириной запрещенной зоны  $0,8 \text{ эВ}$ , диаметром  $1,0 \pm 0,1 \text{ нм}$ , углом хиральности  $26 \pm 1^\circ$  и индексами хиральности (12, -1) либо (13, -1) (см. рис. 30). Вторая исследованная нанотрубка обладает металлической проводимостью и имеет диаметр  $1,27 \pm 0,09 \text{ нм}$ , угол хиральности  $21,1 \pm 1^\circ$  и индексы хиральности (15, 3) [17, 168]. Таким образом была показана возможность установления всех параметров однослойной нанотрубки, определяющих ее электронные свойства.

Аналогичные изображения для ОУНТ хиральности типа «зигзаг» приведены на рис. 31 [40].

Такие исследования в сочетании с измерениями хиральности и диаметра послужили прямым доказательством связи между геометрией нанотрубки (хиральности и диаметра) и электронной структуры (см. рис. 31) [40].

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) основана на принципе измерения сил трения или притяжения при сканировании подвижной консоли (кантилевера) по поверхности и позволяет исследовать неэлектропроводные образцы. В классическом варианте АСМ является бесконтактным методом. Он, в отличие от СТМ, дает возможность определять электрические характеристики образцов. Разновидностью АСМ являются лазерно-силовые микроскопы, микроскопы с термическим и магнито-чувствительным зондом. Созданы АСМ с зондами из УНТ.





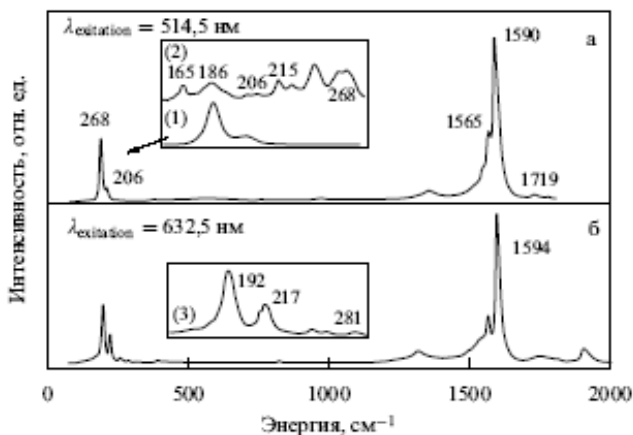
**Рис. 31.** Типичная СТМ-микрофотография ОУНТ (А) с параметрами хиральности (15, 0); В – туннельная проводимость для различных ОУНТ типа «зигзаг», плотности состояний, соответственно, показаны ниже каждой экспериментальной кривой нанотрубки [40]

Для определения структурных параметров однослойных нанотрубок применяется спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). КР-спектроскопия (Раман-спектроскопия) основана на измерении сдвига частоты монохроматического, обычно лазерного, излучения за счет собственных колебаний атомов и групп атомов изучаемого объекта [169]. В типичном КР-спектре ОУНТ имеются несколько характерных линий, соответствующих колебательным модам (фононам): D-линия в области  $1330\text{--}1360\text{ см}^{-1}$  (характеризует  $sp^3$ -связи, а в случае ОУНТ – топологические дефекты и аморфный углерод), G-линия в области  $1500\text{--}1600$  ( $1575\text{--}1592$ )  $\text{см}^{-1}$  (относится к тангенциальному колебанию шестиугольников графеновых плоскостей, характеризует  $sp^2$ -связи), рис. 32 [170].

Как видно (см. рис. 32, а, б), спектр содержит две группы линий, одна из которых (коротковолновая) соответствует так называемым тангенциальным колебаниям атомов углерода, находящихся на графитовой плоскости. Эти линии, энергии которых составляют  $1590$ ,  $1566$  и  $1551\text{ см}^{-1}$ , присущи только однослойным нанотрубкам и практически не наблюдаются у многослойных нанотрубок [2]. Их наличие в спектре КР однозначно указывают на наличие в образце однослойных нанотрубок. Другая группа линий находится в области энергий  $150\text{--}250\text{ см}^{-1}$  и соответствует радиальным дышащим модам (см. рис. 32, зоны (2) и (3)). Это колебания диаметра нанотрубки относительно своего среднего значения. Частота таких колебаний обратно пропорциональна радиусу нанотрубки и содержит информацию о распределении



нанотрубок по диаметрам. Диаметр однослойной нанотрубки  $d$  (нм) зависит от соответствующего положения пика в спектре КР  $\nu_d$  и определяется выражением  $\nu_d = 223,75/d$  [169, 171]. Используя это выражение для анализа спектра, представленного на рис. 3, получаем диаметр однослойных нанотрубок 1,06 и 1,2 нм. При этом в небольшом количестве присутствуют нанотрубки диаметром от 0,83 до 1,36 нм.



**Рис. 32.** Типичный спектр КР образцов ОУНТ: а – длина волны возбуждающего лазера равна 514,5 нм; б – 632,5 нм; выделенные зоны (2) и (3) – длинноволновые спектры, соответствующие радиальным дышащим модам [170]

В спектре чистого алмаза присутствует только узкая  $D$ -линия, графита только  $G$ -линия рис. 33 [172], очень чистых УНТ – несколько смещенная по сравнению с графитом  $G$ -линия, рис. 34 [172].

Для других форм углерода, смесей и дефектных структур свойственно наличие обеих линий. У стеклоуглерода интенсивность  $D$ -линии выше, чем  $G$ -линии. Положение  $D$ -линии зависит от энергии возбуждения, отвечает  $1330\text{ см}^{-1}$  при энергии 1,85 эВ и  $1360\text{ см}^{-1}$  при энергии 2,55 эВ. Интенсивность  $D$ -линии растет при легировании УНТ бором. Форма  $G$ -линии также зависит от энергии возбуждения: сигнал становится более узким при увеличении этой энергии, при этом более широкий сигнал вызывает рассеяние от металлических УНТ, а более узкий – от полупроводниковых НТ. Интенсивность этой линии зависит и от хиральности ОУНТ. Зависимость отношения интенсивностей  $G$ - и  $D$ -линии от энергии возбуждения  $E$  (эВ) выражается уравнением:



$I_G/I_D = 10,6 + 0,06 \exp(E/0,46)$ . Группа линий в области 150–250  $\text{см}^{-1}$  характеризует радиальные дыхательные моды  $A_{1g}$ , линии связаны с диаметром ОУНТ  $d$  (нм) равенством:  $d = K/\nu$ , где  $K$  – постоянная, принимающая значение от 218 до 248  $\text{нм} \cdot \text{см}^{-1}$  [2].

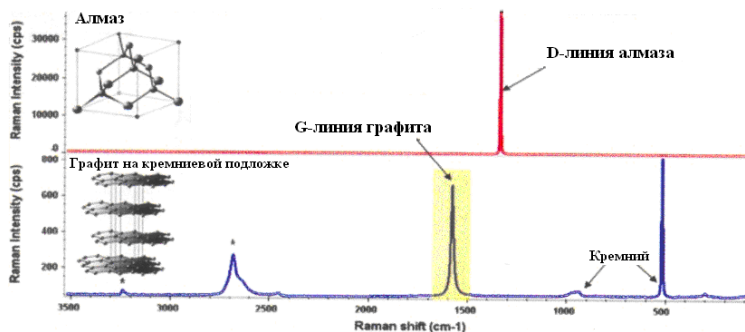


Рис. 33. Спектр КР алмаза и графита на кремниевой подложке [172]

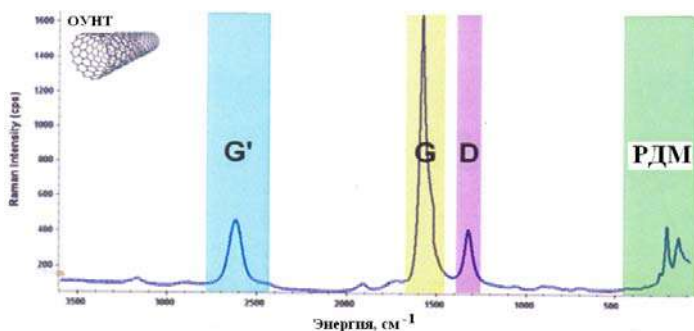


Рис. 34. Спектр КР ОУНТ с характерными выступающими пиками [172]

Если ОУНТ собраны в сростки, необходимо учитывать их взаимодействие друг с другом. Линии в КР-спектрах сростков сдвинуты на 8–10% в сторону увеличения по сравнению с индивидуальными ОУНТ. Для УНТ обычно встречающихся диаметров рекомендовано использовать формулу:  $d = 234/(\nu - 10)$  или определять  $d$  по уравнению  $\nu = 238/d^{0,93}$  [2]. Под давлением взаимодействие УНТ в сростках усиливается, что приводит к еще большим изменениям в положении линий сдвигов в КР-спектрах. Изгибание УНТ вызывает сдвиг положения  $G$ -моды в низкочастотную область.

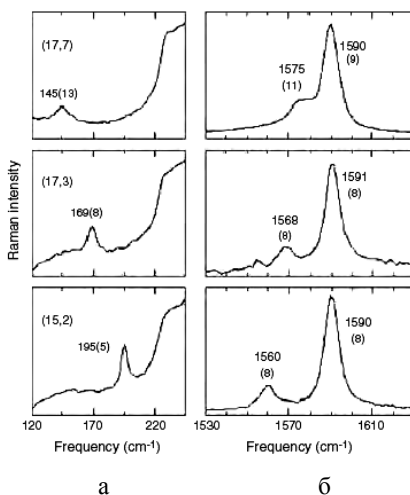


Качество ОУНТ определяют по отношению интенсивностей полос  $G$  и  $D$  (чем выше это отношение, чем лучше качество продукта) и по наличию на спектрах фона [173, 174]. Ширина полосы  $G$  также свидетельствует о чистоте УНТ: чем она меньше, тем выше степень «графитизации» продукта и тем ближе межслоевое расстояние к величине  $d_{002}$ , свойственной упорядоченному графиту. Однако все эти показатели нельзя считать абсолютными для характеристики чистоты трубок.

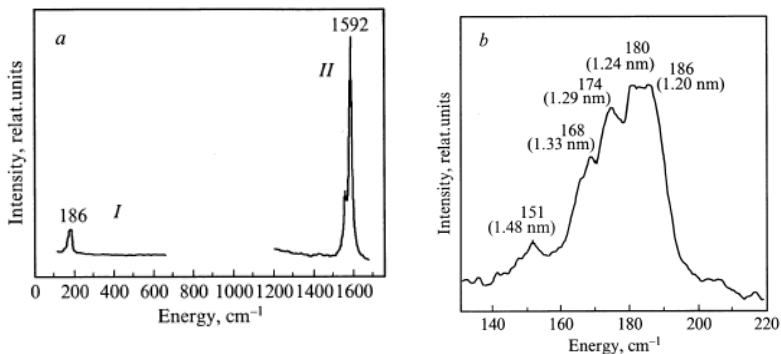
Результаты исследования по спектрам КР изолированных ОУНТ и их параметров хиральности приведены на рис. 6 [175]. Показаны спектры комбинационного рассеяния в области радиальных дышащих мод (РДМ) и тангенциального колебания атомов углерода ( $G$ -линии) для трех изолированных полупроводниковых ОУНТ при резонансной частоте лазера с энергией 2,41 эВ для спектра в верхней части маркированный (17, 7), и энергией 2,54 эВ для двух других спектров, маркированных (17, 3) и (15, 2) (см. рис. 35). Плечо, наблюдаемое справа в области РДМ, относится к спектру кремниевой подложки.

Спектр комбинационного рассеяния для неочищенного образца жгутов ОУНТ, полученных в дуговом разряде с помощью катализатора Ni/Cr, показал, что распределение ОУНТ по диаметрам находится в диапазоне между 1,2 и 1,5 нм с максимумом около 1,24 нм, рис. 36 [176].

Спектр КР содержит две группы линий, указывающих на присутствие ОУНТ (см. рис. 36, а): первая группа, включающая линии 1590, 1566 и 1551  $\text{см}^{-1}$ , относятся к тангенциальным модам, присущим ОУНТ [169]; вторая группа линий расположена в окрестности частоты 180  $\text{см}^{-1}$  и относится к радиальным дышащим модам, частоты которых обратно пропорциональны диаметру ОУНТ [171]. Часть спектра, относящаяся к радиальным дышащим модам, показана в увеличенном виде (см. рис. 36, а), где указаны в скобках значения диаметров ОУНТ, соответствующие величине сдвига линии КР [176].

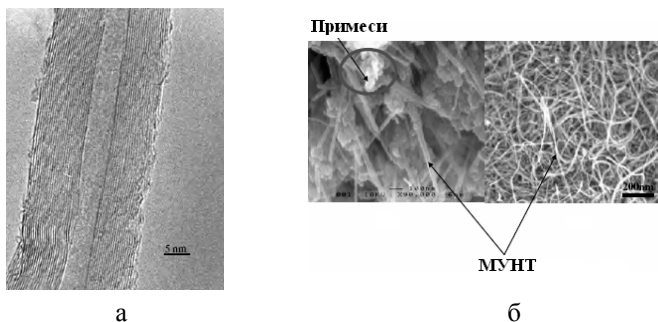


**Рис. 35.** Спектры КР в области РДМ (а) и  $G$ -линий (б) для трех изолированных полупроводниковых ОУНТ [175]



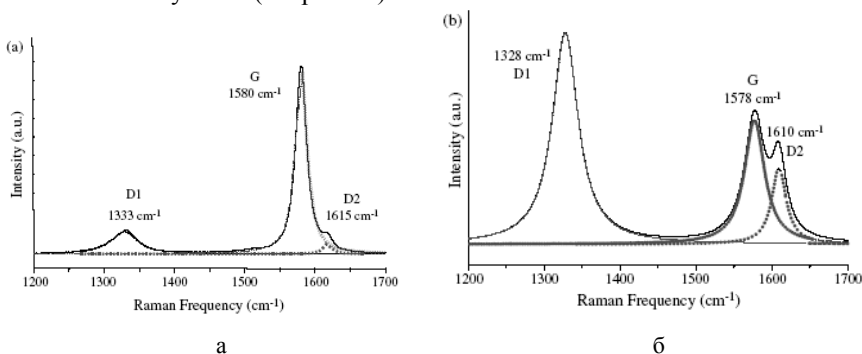
**Рис. 36.** Спектры КР жгутов ОСУНТ (использован  $\text{Ar}^+$  лазер,  $\lambda=0,5145 \mu\text{m}$ ): а – полный спектр (I – радиальные дышащие моды, II – тангенциальные моды); б – увеличенная часть спектра, относящаяся к радиальным дышащим модам (на спектре показаны значения диаметра нанотрубок, соответствующие величине сдвига линии КР) [176]

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) состоят из большого количества однослойных нанотрубок, вставленных, например, друг в друга, наподобие «матрешки», рис. 37 [177, 178]. Диаметр центральной нанотрубки, который может быть различным, и количество нанотрубок, которое может достигать нескольких десятков при расстоянии между стенками около 0,34 нм, определяют общий диаметр МУНТ, находящийся в пределах 5-100 нм. МУНТ не всегда имеют закрытые концы, а их боковые стенки могут иметь различные дефекты, а каждая отдельная нанотрубка может иметь различные индексы хиральности (см. рис. 37, а) [179].



**Рис. 37.** ТЭМ-микрофотография (а) и СЭМ-микрофотография при разном увеличении (б) образца МУНТ, полученного при каталитическом разложении ацетилена на цеолитовой подложке [178]

Интерпретация КР-спектров двух- и многослойных УНТ значительно сложнее, чем для однослойных. Так, уже для двухслойных трубок количество линий вдвое больше, чем число трубок разрешенного строения. Это связано с расщеплением линий на дублеты и триплеты. В случае многослойных УНТ полоса  $G$  помимо первичной моды при  $1585\text{ см}^{-1}$  имеет плечо при  $1620\text{ см}^{-1}$  рис. 38 [2, 172, 180-186]. На интенсивность и количество линий в спектре КР МУНТ влияет также способ их получения (см. рис. 38).



**Рис. 38.** Спектр КР образца МУНТ, полученного электродуговым методом (а) и при каталитическом разложении ацетилена на цеолитовой подложке (б) [185, 186]

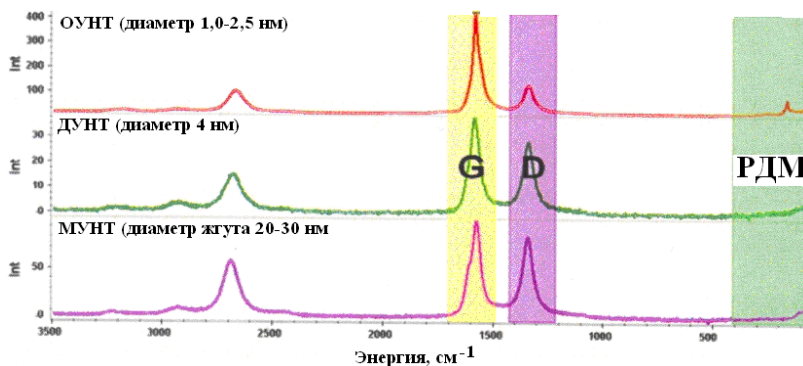
Появление линий в спектре КР около  $1330\text{ см}^{-1}$  ( $D$ -мода) происходит из-за различных дефектов структуры углерода (см. рис. 38). Отношение интенсивностей полос  $G$ -моды и  $D$ -моды характеризует степень дефектности МУНТ, и чем больше это отношение, тем меньше их дефектность и более чистая структура [180-184]. Ширина полосы  $G$ -моды характеризует степень «графитизации» УНТ и с уменьшением ширины линии структура МУНТ приближается в большей степени к графиту с межслоевым расстоянием между стенками нанотрубок  $\sim 0,34\text{ нм}$ . Обычно для МУНТ с увеличением количества нанотрубок в жгуте происходит рост интенсивности линии  $D$ -моды, рис. 39 [172].

Для получения более подробной информации о структурном состоянии УНТ и о составе примесей применяют метод рентгеноструктурного анализа, который дает типичную рентгенограмму, количество и интенсивность пиков на которой отражает появление нового набора межплоскостных расстояний в МУНТ, рис. 40 [177, 179].

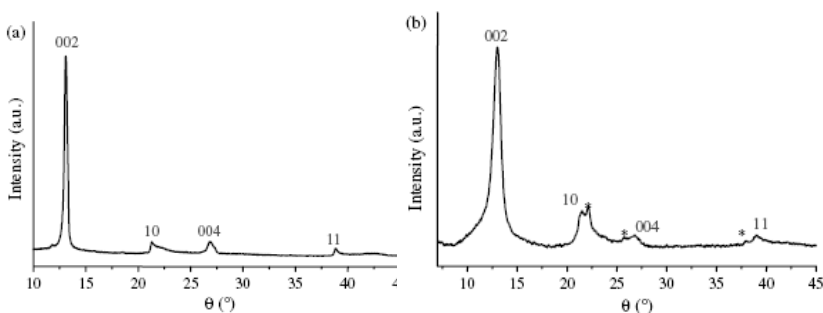
Рентгеноструктурный анализ, в отличие от электронной микроскопии, дает структурную информацию, относящуюся ко всему образцу МУНТ. Асимметричный пик (002), расположенный в области дифракционного угла  $13^\circ$ , характеризует трубчатую морфологию



МУНТ (см. рис. 40) [177, 179]. Точное положение пика позволяет определить межслоевое расстояние в МУНТ по уравнению Вульфа-Брегга:  $d_{002} = 0.0771 / \sin 2\theta_{002}(\text{нм})$ . Для МУНТ это величина может быть связана с толщиной стенок и, следовательно, с диаметром. Если эта величина отличается от размеров, измеряемых электронным микроскопом, то это характеризует неупорядоченную структуру укладки графеновых слоев и турбостратный характер УНТ. Это может быть подтверждено асимметричным пиком (10), расположенным в области дифракционного угла  $22^\circ\theta$ .



**Рис. 39.** Сравнение спектров комбинационного рассеяния ОУНТ, ДУНТ и МУНТ [172]



**Рис. 40.** Рентгенограмма образца МУНТ, полученного электродуговым способом (а) и при каталитическом разложении ацетилена (б) (\* - пики показывающие наличие частиц кобальта) [177, 179]



Для сравнения на рис. 41 приведены рентгенограммы графена, графита и МУНТ [187]. Наибольшая интенсивность соответствует пику (002).

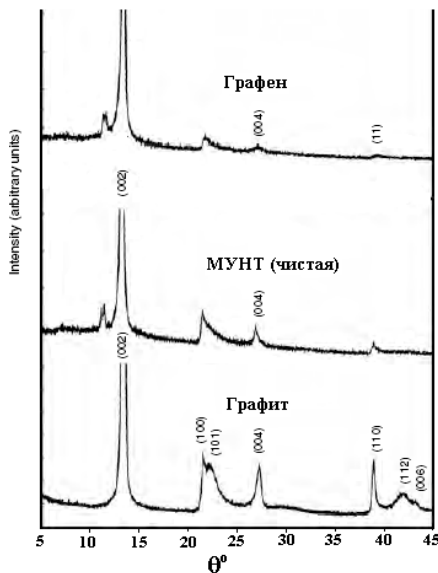


Рис. 41. Сравнительные рентгенограммы МУНТ графита и графена [187]

Рентгенограмма ОУНТ дает информацию о структурной организации двумерной кристаллической решетки жгута нанотрубок с помощью (h, k) линий [188-190]. Пик (002) и его ширина позволяют вычислить параметры кристаллической решетки ОУНТ.

При анализе *функционализированных* УНТ используют ИК-спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и Оже-электронную спектроскопию. Проведение ИК-спектроскопического исследования, которое обычно дает качественную картину валового химического состава (наличие и характер функциональных групп), требует особого внимания к подготовке проб. Необходимо, в частности, значительно увеличивать степень разбавления пробы инертными веществами.

Фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия также дают возможность определять химический состав функциональных групп и их поверхностную концентрацию.

Первичный анализ продуктов, содержащих УНТ, обычно проводят методом окислительной термогравиметрии, позволяющей определить



зольность (остаточное содержание металлов-катализаторов), а в ряде случаев оценить количество примесных форм углерода. Последнее связано с тем, что аморфный углерод и фуллерены обладают меньшей устойчивостью к окислению, чем хорошо структурированные УНТ. Сжигание пробы для определения зольности необходимо проводить при постепенном повышении температуры до 850°C.

Для сравнительно полной характеристики УНТ используют сочетание различных методов, причем в лучших лабораториях для этого требуются образцы массой не более 30 мг. Однако количественное определение содержания отличных от трубчатой форм углерода все еще остается нерешенной проблемой.

## 6.5 Методы получения углеродных нанотрубок

УНТ получают в основном тремя классическими методами: испарением графита электродуговым разрядом, лазерной абляцией графитовой мишени и пиролизом углеводородов с применением металлических катализаторов.

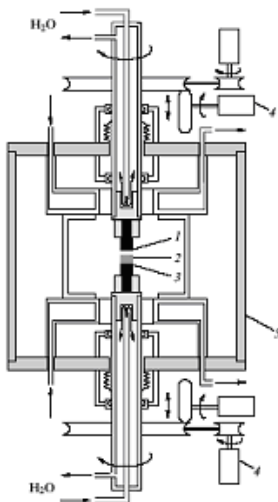
*Дуговой метод* является наиболее широко распространенным способом производства УНТ [10, 191-193]. Именно в продуктах дугового синтеза впервые были обнаружены углеродные нанотрубки [194]. Образование УНТ происходит при высокой температуре, достигающей 4000 К, в среде гелия под давлением 500 Торр с использованием графитовых электродов: анода диаметром 8 мм и катода диаметром 12 мм, находящихся на расстоянии менее 1 мм. Между электродами создают разность потенциалов 10–35 В при силе тока в дуге до 100 А (плотность тока  $\sim 150$  А/см<sup>2</sup>). Выход УНТ сильно зависит от давления гелия: УНТ начинают образовываться при давлении порядка 100 Торр, а при давлении более 500 Торр катодный осадок полностью состоит из НТ и наночастиц. Оптимальным оказалось давление 500 Торр, при котором до 75% испаряющегося графита осаждается на катоде и содержит до 25% УНТ [195]. Использование в качестве инертного газа аргона дает существенно меньший выход УНТ.

Дальнейшая оптимизация данного метода была реализована в установке, приведенной на рис. 42 [196].

Производство УНТ в данной установке (см. рис. 42) достигает граммовых количеств. В процессе синтеза около 90% массы анода осаждается на катоде, а другая часть превращается в сажу и копоть с осаждением на стенках реакционной камеры. Содержание УНТ в катодном депозите достигает 60% и включает высококачественные многослойные УНТ [196]. Особое внимание было уделено эффективному отводу тепла от электродов, для чего они помещаются в медные



вставки, охлаждаемые с помощью многоканальной системы прокачки воды. Для высокого выхода УНТ необходимым условием является фиксированное межэлектродное расстояние порядка 1-2 мм, что обеспечивается автоматизированной системой подачи катода [197].



**Рис. 42.** Схема установки для синтеза УНТ электродуговым методом [195]: 1 – графитовый анод; 2 – осадок, содержащий нанотрубки; 3 – графитовый катод; 4 – механизм автоматической подачи катода; 5 – стенка камеры [196]

На выход и форму НТ, кроме основных характеристик разряда (напряжение между электродами, сила и плотность тока, температура плазмы) и параметров, связанных с характеристиками разряда (давление и состав инертного или реагирующего газа), влияют скорость газового потока, размеры реакционной камеры, длительность процесса и его масштаб, наличие охлаждающих устройств, их конфигурация (определяет размер и форму температурных полей), мощность (определяет тепло-съем), природа и чистота материалов электродов, а также ряд других параметров, которые не всегда поддаются количественной оценке [196-200]. Главные параметры, влияющие на выход УНТ, – скорость роста и скорость закалывания НТ – зависят от многих переменных, которые далеко не в полной мере учитываются в экспериментальных работах. Это служит причиной некоторых противоречий, затрудняет сопоставление результатов, а часто и их воспроизведение [195].



Было установлено, что, как правило, в дуге получаются многослойные НТ, а одностеночные нанотрубки (ОУНТ) образуются только в присутствии каталитических добавок переходных металлов, введенных в графитовый анод в количестве 1-2% [201-202]. Для получения преимущественно ОУНТ применяются металлические катализаторы из таких металлов, как Fe, Ni, Co, Y, Ce, La, Rh, Pt и другие, а также их сплавы [5]. При испарении графитовых анодов с добавками Ni-Y и Co-Y выход однослойных нанотрубок достигал 70-90% [203]. Выход значительно повышался и при использовании смеси Co-Pt [204]. В работе [205] приведены результаты исследования по получению ОУНТ с применением катализатора из сплава Ni/Cr с весовым отношением 80/20. Дуга горела при давлении He 700 Торр, токе 60 А, напряжении 29-30 В и межэлектродном расстоянии 4 мм. Выход ОУНТ составил 20%. ОУНТ связаны в жгуты длиной несколько мкм и диаметром около 10 нм. Распределение ОУНТ по диаметрам находится в диапазоне между 1,2 и 1,5 нм с максимумом около 1,24 нм.

В табл. 4 приведены обобщенные результаты по каталитическому синтезу однослойных НТ в дуге [206]. Как видно из значений табл. 4, диаметр получаемых таким способом ОУНТ лежит в пределах от 0,6 до 6 нм. Экспериментально установлено, что размер частиц катализатора играет существенную роль при синтезе УНТ [207]: если размер частицы больше диаметра НТ (~1 нм) и составляет несколько десятков нанометров, то растут преимущественно закрытые нанотрубки; если размер частиц не превышает диаметра нанотрубки, то частица перемещается вместе с растущим концом НТ.

Было установлено, что даже при использовании одного и того же металла в качестве катализатора выход и форма образующихся НТ могут сильно различаться в зависимости от концентрации металла, давления инертного газа, силы тока и геометрии дуговой установки [208].

Введение в качестве катализатора бора и его соединений (В, В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> или BN) вызывает образование большого количества хорошо графитизированных длинных (до 20 мкм) нанотрубок с «шапочками», содержащими бор [209]. При этом наряду с углеродными нанотрубками образуются кристаллы В<sub>4</sub>С, большие фуллерены и нанотрубки ВС<sub>3</sub> [210].

Проводились исследования по использованию дугового метода для синтеза МУНТ в среде метана без инертного газа [200, 211, 212]. При высоких парциальных давлениях метана образуются относительно толстые, а при низком давлении (7,5-22,5 Торр, диаметр электродов 6 мм, сила тока 30 А) тонкие и длинные многослойные нанотрубки.



Таблица 1

**Диаметр ОУНТ, полученных в дуге с использованием катализаторов [206]**

Катализатор	Диаметр НТ, нм		Состав кристаллитов <sup>1</sup>
	Предел	Средний	
Fe	0,7-1,6	0,80, 1,05 <sup>2</sup>	Fe <sub>3</sub> C
Fe	0,6-1,3	0,7-0,8	-
Co	0,9-2,4	1,3, 1,5 <sup>2</sup>	Co
Co	0,6-1,8	-	Co в графитовой оболочке
Ni	1,2-1,5	-	Ni в полиэдрических частицах
Ni	0,6-1,3	0,7-0,8	-
Fe+Ni	0,9-3,1	1,7	-
Fe+Ni	> 0,6	1,3-1,8	-
Co+Ni	> 0,6	1,2-1,3	-
Co+S	1,0-6,0	1,3, 1,5 <sup>2</sup>	Co и Co в полиэдрических частицах
Co+Bi	0,8-5,0	1,2, 1,5 <sup>2</sup>	-
Co+Pb	0,7-4,0	-	-
Co+Pt	~ 2	-	CoPt
Y	1,1-1,7	-	YC <sub>2</sub> в полиэдрических частицах
Cu	1,4	-	Cu в полиэдрических частицах
Без катализатора	> 2	-	-
Примечание: 1- кристаллиты находятся внутри УНТ или полиэдрической частицы; 2 – на кривой распределения УНТ по диаметру имеется два максимума.			

Были проведены исследования по синтезу УНТ в среде Н<sub>2</sub>, поскольку водород обладает высокой теплопроводностью, что играет большое значение при закаливании НТ, а также то, что энергия (первый потенциал) ионизации у водорода вдвое ниже, чем у гелия [213, 214]. Установлено, что довольно длинные УНТ образуются уже при давлении 52,5 Торр, а их выход при давлении 97,5 Торр сопоставим с выходом, достигаемым в атмосфере гелия при 500 Торр. Получаемые в среде водорода УНТ являются открытыми и отличаются высоким качеством (малое количество наночастиц на внешней поверхности).

В работе [215] были представлены результаты по исследованию синтеза УНТ в среде CF<sub>4</sub>. Исследования проводили на дуговой установке с электродами диаметром 5 мм при силе тока 20-60 А и давлении CF<sub>4</sub> от 20 до 398 Торр. При оптимальных условиях (20-40 А, 50,3-99,8 Торр) были получены МУНТ с внешним и внутренним диаметром соответственно 20 и 5 нм, которые мало отличались от УНТ, полученных в среде гелия.



В качестве исходного материала для синтезе УНТ можно вводить вместо графита карбонизованные угли [216]. Однако наличие в них нелетучих примесей приводит к загрязнению УНТ, поэтому предпочтение отдается высокочистому графиту.

Большое число параметров, влияющих на выход и качество образующихся УНТ, а также на их распределение по зонам аппарата затрудняют моделирование и масштабирование дугового процесса. К недостаткам метода относятся: большая энергоемкость, наличие в катодном осадке различных примесей (аморфный углерод, графитизированные частицы) и трудность организации непрерывного процесса. Наличие большого количества примесей приводит к низкому выходу целевых УНТ (в случае ОУНТ выход не превышает 20–40%), что требует их многостадийной очистки.

*Метод лазерно-термического синтеза* УНТ осуществляется при давлении 500 Торр в токе инертного газа гелия или аргона при нагревании графитовой мишени в печи сопротивления до 1200°C и с одновременным ее облучением импульсным лазером [205, 217-221]. Лазерный пучок с длиной волны 532 нм (Nd-лазер) подавали с частотой импульса 10 Гц, мощностью импульса 250 мДж и длительностью импульса 10 нс. Лазерное пятно диаметром 3 или 6 мм сканировали по поверхности мишени, рис. 43 [192, 22].



**Рис. 43.** Схема установки получения нанотрубок за счет лазерной абляции графитовой мишени [222]

Продукты испарения собирали на охлаждаемом коллекторе, на стенках трубы и на обратной стороне графитовой мишени. Применение лазерно-термического способа получения УНТ, впервые позволило синтезировать до 10 г сравнительно чистого материала за эксперимент, содержащего 60-90% НТ [223, 224]. Было установлено, что распределение УНТ по диаметру зависит от длины волны излучения (532 или 1064 нм) [225]. Применение двух лазеров с



длинами волн 532 и 1064 нм, облучающих мишень попеременно с интервалом в 42 нс между импульсами и увеличением мощности до 490 и 550 мДЖ, позволило повысить выход продукта с содержанием 40-50% НТ до 20 г за 48 часов непрерывной работы [226].

Давление инертного газа и температура печи оказывают существенное влияние на выход НТ: нанотрубки начинают образовываться при давлении  $\geq 195$  Торр, а при давлении менее 97,5 Торр образуется только аморфный углерод [227]; увеличение температуры с 780 до 1050°C ведет в присутствии катализаторов к увеличению среднего диаметра однослойных нанотрубок от 0,8 до 1,51 нм, хотя при низких температурах выход УНТ значительно меньше [228].

Применение металло-графитовых композитов вместо чистого графита (добавка Ni, Co в качестве катализатора) позволяет получать одностеночные нанотрубки диаметром 1,3-1,4 нм с выходом до 50% [224, 20]. Лучшими катализаторами оказались смеси Co и Ni (по 0,6 ат.%), а также Co и Pt (0,6 и 0,2 ат.%), при применении которых выход однослойных НТ превышал 70%, что во много раз выше, чем при применении в качестве катализаторов чистых металлов. Высокий выход достигался и при применении смеси Ni и Pt [192]. Использование в качестве катализатора смеси двух благородных металлов Rh и Pd и графита позволило получить одностеночные нанотрубки диаметром 1,0-1,5 нм [229].

Кроме неодимового лазера для получения углеродных нанотрубок, был исследован и CO<sub>2</sub>-лазер (Cw-CO<sub>2</sub>) [34].

На выход и форму УНТ здесь влияет меньшее число параметров, чем при электродуговой возгонке графита. Однако этот метод является весьма дорогостоящим, трудоемким, длительным и малодоступным, так как для его реализации необходим лазер с большой мощностью. В атмосфере азота для получения одного грамма бездефектных УНТ необходимо поддерживать строго определенную температуру – 1200°C и давление – 665 Торр в течение нескольких часов, а использование катализаторов требует весьма трудоемкого приготовления облучаемой мишени.

В таблице 5 приведены условия и результаты по синтезу УНТ при лазерной абляции графитовой мишени и сфокусированным солнечным светом [203].

Для испарения графита, помимо дугового метода и лазерного излучения, применяют также резистивный нагрев [231, 232], электронный и ионный пучок [48, 49] и сконцентрированную энергию солнечного света [234].

Резистивный нагрев графитовой фольги в вакууме ( $10^{-6}$  Па) и охлаждение образующихся паров до -30°C приводят к образованию





УНТ диаметром 1-4 нм. Метод позволяет синтезировать однослойные, многослойные НТ, а также сростки НТ и наноконусы с выходом, например, ОУНТ от нескольких процентов до 80-90% [231, 232].

Электронно-лучевое испарение высокочистого (99,99%) графита в вакууме ( $10^{-3}$  Па) и осаждение паров на различные подложки (Si, кварц, графит, керамика, анодированный Al) приводило к образованию пленки толщиной 0,01-10 мкм, состоящую из УНТ диаметром примерно 1 нм. Трубчатая структура сохранялась по всей толщине пленки. Отдельные нанотрубки были объединены в волокна, а волокна собраны в жгуты диаметром 10-30 нм [195, 9, 233].

Таблица 2

**Условия и результаты по синтезу УНТ лазерной абляцией [230]**

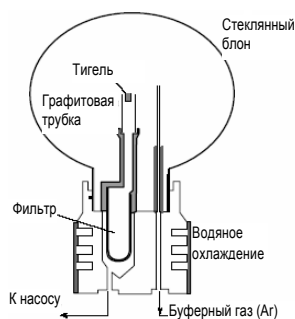
Источник	Длина волны	Состав мишени	Температура	Инертный газ	Результат
Один лазер Nd:Yag	532 нм	Графит (Г)	С нагревом до 1200°C	Аргон	МУНТ
Два лазера Nd:Yag	1064 нм	Г(98)/Ni(0,6)Co(0,6) at. %	С нагревом до 1200°C	Аргон	ОУНТ 60-90 об. % 1 г/сутки
CO <sub>2</sub> -лазер	1064 нм	Г(95)/Ni(4)/Y(1) at. %	Без нагрева	Аргон	ОУНТ 80 об. % 130 мг/час
Солнечный свет	Солнечный свет	Г(96)/Ni(2)Co(2) at. %	Без нагрева	Аргон	МУНТ и немного ОУНТ

Испарения графита сфокусированным солнечным светом проводились на установке Solar1 (Франция), рис. 44 [235-237].

Сфокусированный солнечный свет воздействовал на графитовую мишень, содержащую металлические частицы в качестве катализатора (смесь Co и Ni каждого по 2 ат. %). Графитовая мишень помещается в печь с нагревом до 1200°C и облучается сфокусированным солнечным светом. В качестве буферного газа выступал аргон. Температура испарения облучаемой поверхности составляла 2900-3000 К. Выход однослойных нанотрубок растет по мере увеличения давления и достигает максимального значения при давлении около 450 Торр. При испарении чистого графита образовывалось лишь небольшое количество сажи, в то время как испарение в присутствии катализатора приводило к образованию нанотрубок. В присутствии Co в сажином



осадке были обнаружены однослойные нанотрубки диаметром 1-2 нм, а в паутинообразном осадке – сростки нанотрубок диаметром более 20 нм без примеси аморфного углерода [235-237, 17].



а



б

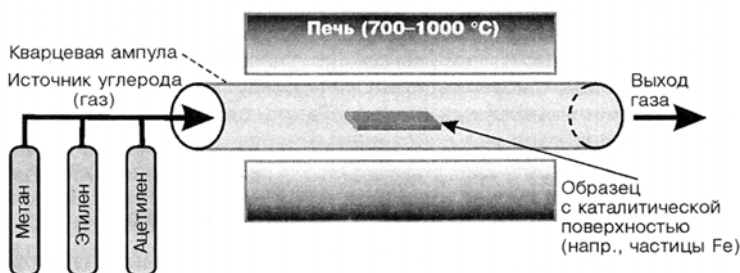
**Рис. 44.** Схема (а) и фото установки (б) для получения УНТ абляцией графитовой мишени сфокусированным солнечным светом [235, 236]

*Метод химического осаждения из пара* (Chemical Vapor Deposition – CVD метод) для получения УНТ реализуется простым пропусканием углеводородов (чаще всего ацетилен, но также используется метан, этилен, бензол) над поверхностью металлического катализатора при температурах 500-1000°C [238-245]. Сема установки приведена на рис. 45 [242-245].

Порошковый катализатор в керамическом тигле помещается в кварцевую трубку. Трубка помещается в печь нагрева и через нее продувается смесь газообразного углеводорода и буферного газа. Процесс может продолжаться от нескольких минут до нескольких часов и в результате пиролиза на поверхности катализатора образуются углеродные волокна, слои аморфного углерода или графита вокруг частиц катализатора, многослойные и однослойные нанотрубки [246-247]. На синтез нанотрубок влияют температура, общее давление, состав исходного углеводорода и его парциальное давление, состав и дисперсность катализатора, подложка катализатора, длительность процесса. Оптимальная температура нагрева ограничена с двух сторон: она должна быть достаточно высокой для обеспечения большой скорости роста нанотрубок и в то же время ниже температуры некаталитического пиролиза, ведущего к образованию аморфного углерода (сажи). Образующиеся при этом многослойные нанотрубки



имеют примерно тот же диаметр, что и частицы катализатора. Этот метод обеспечивает более четкое управление процессом образования УНТ, в большей степени подходит для крупномасштабного производства и позволяет производить не только сами углеродные наноматериалы, но и определенные структуры на подложках, макроскопические волокна, состоящие из нанотрубок, а также композиционные материалы. Однако качество нанотрубок уступает качеству нанотрубок, получаемых в дуге и лазерным методами.



**Рис. 45.** Схема установки для получения нанотрубок методом химического осаждения из пара [241, 245]

Наиболее часто для синтеза УНТ в процессе пиролиза применяется ацетилен. Исследования синтеза НТ пиролизом ацетилена при атмосферном давлении и в температуре 500°C над графитовым катализатором, содержащим 2,5% Fe и процентном соотношении  $C_2H_2:N_2 = 1:9$ , показали, что вначале вокруг частиц Fe образуются графитовые частицы, а затем вырастают нанотрубки диаметром 5-20 нм и длиной до 50 мкм [248]. Повышение температуры при пиролизе от 500 до 800°C с применением различных катализаторов (Fe, Co, Ni и Cu на трех носителях: чешуйчатом графите,  $SiO_2$  и цеолите HY) практически не улучшает качество и длину нанотрубок, но приводит к росту количества примеси в виде аморфного углерода [249]. С увеличением времени пиролиза растет относительный выход НТ, а также увеличивается их длина и диаметр. Наибольший выход УНТ был достигнут при пиролизе ацетилена при 700°C с катализатором из Fe, нанесенным на  $SiO_2$ . Внешний и внутренний диаметры нанотрубок в среднем составляли соответственно 10-20 и 5-8 нм [250].

Исследования пиролиза  $C_2H_2$  на частицах Fe в мезопористом  $SiO_2$  позволили получить «лес» нанотрубок [251]. Каждая нанотрубка состояла из 40-50 слоев с диаметром  $\sim 30$  нм, совпадающим с диаметром пор  $SiO_2$ . Таким способом можно регулировать и получать нанотрубки с необходимым диаметром.

Высокую каталитическую активность в процессе образования УНТ при пиролизе  $C_2H_2$ , кроме Fe, проявляют также Co, Ni и оксиды Mn на носителях  $SiO_2$ , цеолите NaY или  $Al_2O_3$  [252, 253]. При этом наряду с обычными НТ образуются спиралевидные.

Применение матричного синтеза УНТ пиролизом ацетилена при  $700^\circ C$  с помощью смешанного катализатора на основе ацетатов Co и V, водными растворами которых пропитывали цеолит и после сушки использовали, позволило получить хорошо графитизированные и сравнительно тонкие нанотрубки с числом слоев 10-12, внешним и внутренним диаметрами соответственно 8-10 и 2,5-2,8 нм [254].

*Процесс HiPco* (High Pressure CO) – метод получения ОУНТ, заключающийся в диспропорционировании CO (термическое разложение CO на углерод и  $CO_2$ ) на наноразмерных частицах железа, выделяющихся при разложении паров карбонила железа  $Fe(CO)_5$  непосредственно в зоне реакции при температуре  $\leq 1000^\circ C$  [195, 255, 256, 13]. Пары катализатора  $Fe(CO)_5$  подают под давлением  $\geq 10$  атм по охлаждаемым водой патрубкам, что исключает их преждевременное разложение и способствует увеличению равновесного выхода УНТ и скорости процесса. Быстрое разложение достигается при турбулентном перемешивании холодного потока карбонила с нагретым потоком CO. С термодинамической точки зрения реакция диспропорционирования CO на  $CO_2$  и C сильно отличается от процессов пиролиза углеводородов:

- при пиролизе (например, пиролиз  $CH_4$ ) равновесный выход C растет с повышением температуры и падает с повышением давления, приближаясь к количественному при  $950-1200^\circ C$ ;

- при диспропорционировании, наоборот, равновесный выход C при атмосферном давлении падает с повышением температуры и растет с повышением давления. В результате процесс *HiPco* позволяет получать ОУНТ при низкой температуре, чего нельзя достичь при пиролизе углеводородов, при некаталитическом пиролизе которых образуется либо аморфный углерод либо при высокой температуре, графит. Нагреть многие углеводороды до температур проведения каталитического пиролиза просто не удастся. Выход ОУНТ диаметром около 0,7–1,1 нм составляет 70%. Повышение давления и температуры приводит к снижению диаметра образующихся УНТ. Добавки небольших количеств  $CH_4$  также увеличивают выход УНТ. Реакция протекает в потоке и позволяет создать непрерывный процесс. Крупномасштабное применение процесса ограничено из-за высокого давления, высокой температуры (например, в сравнении с каталитическим пиролизом углеводородов), токсичности CO, малой производительности катализатора и его пожароопасности.



Процесс термического разложения СО на кобальт-молибденовом порошкообразном катализаторе, разработанный в Университете штата Оклахома (США), происходит в реакторе псевдоожиженного слоя (*CoMoCAT*) при температуре 700–950°C и давлении 5 атм [255]. Для успешного функционирования установки необходимо, чтобы степень разложения СО в зоне реакции была минимальной, поэтому предусмотрена его рециркуляция после улавливания образовавшегося СО<sub>2</sub>. Ввод свежего катализатора и вывод катализатора с продуктом могут осуществляться непрерывно. Вводимый катализатор здесь гораздо менее токсичен, чем катализаторы в процессе *HiPco*, и не является пожароопасным. Установлено, что чем ниже температура процесса, тем меньше средний диаметр образующихся ОУНТ: при 750°C он близок к 0,8 нм, при 850°C – около 1,0 нм, при 950°C – около 1,2 нм [255]. Селективность катализатора по отношению к ОУНТ составляет 80–90%, однако выход трубок на единицу массы катализатора, видимо, невелик, что является недостатком процесса. В процессе *CoMoCAT* выход полупроводниковых УНТ в общем количестве трубок составляет 57% [255].

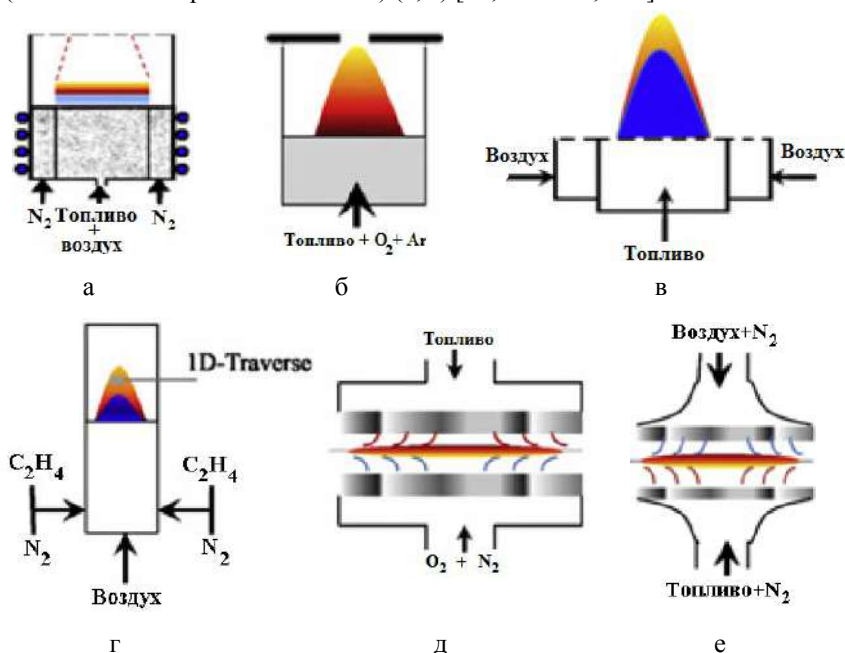
## 6.6 Синтез углеродных нанотрубок в пламени

Метод получения УНТ в пламенах углеводородов требует меньших затрат по сравнению с другими методами. Применение пламени в качестве источника тепла, когда часть топлива расходуется на поддержание горения, а другая переходит в наноструктуры, является наиболее экономичным и непрерывным процессом по сравнению с ранее рассмотренными методами синтеза УНТ [14]. При этом наиболее предпочтительными для синтеза УНТ с присутствием и без присутствия каталитических добавок являются два типа сажеобразующих пламен, а именно пламена низкого давления С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> (или С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>/О<sub>2</sub>/Аг) [257] и диффузионные пламена (в том числе противоточные) [258]. Применение металлических катализаторов (Fe, Co, Ni и др.) в виде порошков, проволоки, сетки или подложек способствуют получению преимущественно одностеночных нанотрубок [26, 259, 260]. Синтез УНТ в пламени является более гибким по сравнению с другими методами, так как позволяет, изменяя условия горения, состав и вид катализатора, добиться выхода УНТ с заданными свойствами. Этот метод с точки зрения крупномасштабного производства является наиболее перспективным.

Получение углеродных наноструктур в пламени позволили рассматривать процесс горения в качестве химического реактора, в том числе для синтеза УНТ. Были применены камеры сгорания



различных конфигураций с различной организацией процесса горения, рис. 46: предварительно смешанные (а, б) [26, 262]; диффузионные (сопоточные и противопоточные) (в, г) [26, 262-264, 269].



**Рис. 46.** Схемы горелок с различной организацией процесса горения:  
а, б – предварительно перемешанные пламена [261, 262];  
в, г, д, е – диффузионные пламена [26, 282, 263, 269] (в – сопоточное,  
г – сопоточное инверсионное, д, е – противопоточное)

Исследования по синтезу УНТ в пламенах проводились для различных топлив (метан, ацетилен, пропан, бензол, смеси метан с ацетиленом и др.) как с применением катализаторов, так и без применения. Катализатор подавался в пламя в аэрозольном виде или находился в виде твердой подложки. Независимо от типа пламени оно должно быть сажеобразующим, с температурой, достаточной для активации каталитических частиц и формирования графитовых слоев из газофазной фазы. Образование УНТ может происходить как внутри зон сажеобразования (диффузионные пламена), так и за зоной сажеобразования (обратные диффузионные пламена) [265]. Меняя вид топлива, используя различные соотношения компонентов, меняя скорость и давление в системе, применяя различные катализаторы, можно контролировать и управлять процессом роста УНТ. Синтез



УНТ в пламени, по сравнению с другими методами, является автотермальным процессом, обеспечивающим необходимую температуру и непрерывно поставляющим необходимые для синтеза химические соединения в виде углеводородных молекул, радикалов водорода, оксида углерода, вторичных видов – легких и тяжелых углеводородов, полициклических ароматических углеводородов, прекурсоров сажи, а также и другие виды. Пламя генерирует за микросекунды высокие концентрации различных соединений в результате интенсивных гомогенных реакций, предшествующих неоднородной кинетики формирования наноструктурированного твердого углерода. Скорость формирования наноструктур в пламени значительно превосходит другие методы, в которых синтез длится часами. Исследования по синтезу УНТ в пламени показывают, что пламена могут применяться как относительно недорогие, надежные источники углеродного материала для роста нанотрубок.

Исследование предварительно перемешанных ацетилен-воздушных пламен при атмосферном давлении с аэрозольным введением катализатора ферроцена [266] и порошка Fe [267] показали образование в пламени ОУНТ, формирующихся на каталитических частицах с одновременным образованием сажевых структур.

Исследование предварительно перемешанного ацетилен-кислород-аргонного пламени при низком давлении (Ar 15%, давление 50 Торр) с введением пентакарбонила железа в качестве катализатора показало, что образования УНТ происходит в диапазоне 10-40 мм по высоте над горелкой. При этом образуются ОУНТ с диаметром 0,9-1,5 нм с выходом 0,1% от вводимого углерода [257].

Исследования при горении пропан- и этилен-воздушных пламен с использованием в качестве катализатора решетки из нержавеющей стали показали результаты, которые сейчас идентифицируются как многостеночные нанотрубки [261]. Результаты исследований при горении предварительно перемешанной смеси при низком давлении (состав 1: 43,1%  $C_2H_2$  + 23,1%  $O_2$  + 35,6 Ar + 1,79% C/O при давлении 42 Торр; состав 2: (20,1-21)%  $C_2H_2$  + (14,6-16,1)%  $O_2$  + (38,7-40,4)% Ar + (22,5-26,6)%  $Cl_2$  + (1,3-1,38)% C/O при давлении (39-45) Торр) также показали рост ОУНТ на каталитических частицах с одновременным образованием сажевых структур [268].

Исследование при атмосферном давлении ацетилен-воздушного диффузионного пламени с введением азота и использованием в качестве катализаторов Cu, Fe, Ni на подложках из  $Al_2O_3$ , CaO,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  показало присутствие МУНТ [259]. Авторы показали, что электронное взаимодействие между частицей металлического катализатора и поддерживающей подложкой значительно влияет на однородность и структуру углеродных нанотрубок [259]. Проведенные исследования по





синтезу УНТ в различных пламенах показали следующие результаты: обратное этилен-воздушное пламя с катализатором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , нанесенным на плато из нержавеющей стали, – рост МУНТ с большим разбросом по диаметру [269]; метан-кислородное противоточное пламя ( $100\% \text{CH}_4$ )/(50%  $\text{O}_2$  + 50%  $\text{N}_2$ ) без введения катализатора – образовывались МУНТ только при концентрации свыше 50%  $\text{O}_2$  [258]; пропан-воздушное пламя без катализатора – сажевые структуры, в которых часто наблюдаются УНТ [270]; метан-ацетилен-кислородное противоточное пламя (96%  $\text{CH}_4$  + 4%  $\text{C}_2\text{H}_2$ )/(50%  $\text{O}_2$  + 50%  $\text{N}_2$ ) с введением катализатора в виде проволоки (состав: 73% Ni + 17% Cr + 10% Fe) – образовывались МУНТ, УНТ в виде спирали, УНТ с большим разбросом по диаметру [264]; метан-кислородное противоточное пламя ( $\text{CH}_4$ )/(21-68%  $\text{O}_2$ ) без катализатора – образуются МУНТ [271].

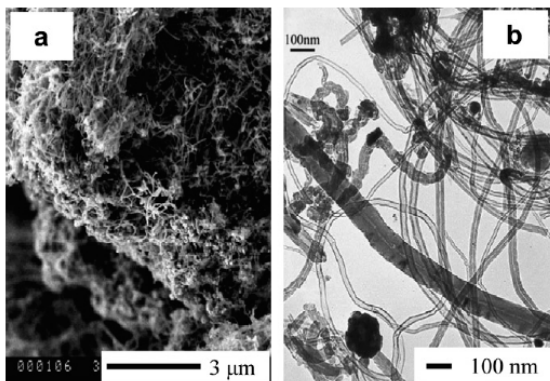
Диффузионное сопоточное пламя используется для синтеза УНТ с введением частиц катализатора в газовую фазу или в форме твердой подложки. Вид катализатора (Co, Fe, Ni, Mo или сплавы) влияет на рост и морфологию нанотрубок. Формирование УНТ с использованием твердых подложек протекает через механизм начального формирования каталитических частиц на поверхности подложки с последующим зарождением и ростом нанотрубок.

Было исследовано влияние условий на синтез МУНТ в ламинарных сопоточных диффузионных пламенах с применением различных видов топлив, типа каталитических подложек, времени их пребывания [260, 272]. Синтез проводили при атмосферном давлении с использованием метан-воздушной смеси [6], этилен-воздушной смеси и этилен с добавкой азота в диффузионных пламенах [272]. Каталитические подложки использовались в форме нитей и решеток с предварительно нанесенными наночастицами Co. Решетка предварительно помещалась в бедное пламя пропана на 5 сек, что обеспечивало формирование на ее поверхности, в результате окисления, нанокаталитических частиц. Нанесение кобальта на поверхность решетки осуществлялось гальваническим методом.

Катализатор из Ni-Cr проволоки (состав: 60% Ni + 26% Cr + 14% Fe) вводился в пламя метан-воздушной смеси при атмосферном давлении. Установлено, что в метан-воздушном пламени образуются спутанные МУНТ с большим разбросом по диаметру от 20 до 60 нм, рис. 47 (а и б) [260]. Установлено, что с увеличением температуры с 1490 до 1620°C диаметр УНТ возрастал с 35 нм до 76 нм, при этом образование нанотрубок происходило по высоте пламени в диапазоне 7-20 мм от горелки [272]. Показано, что УНТ могут расти на основе механизма «модель роста от основания», так как частицы оксида никеля наблюдаются внутри и на концах некоторых нанотрубок (см. рис. 47 б).







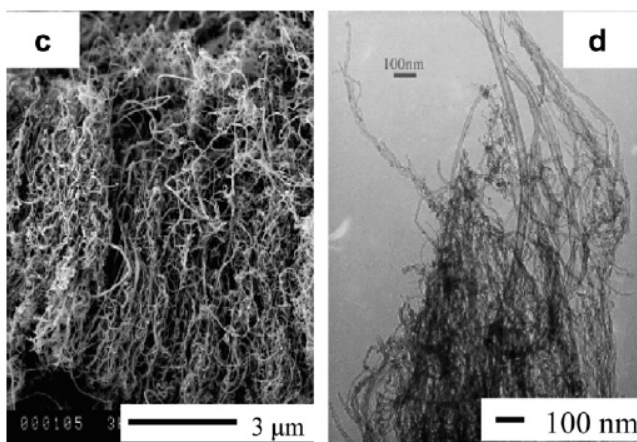
**Рис. 47.** Микрофотография МУНТ, синтезированных в сопоточном диффузионном метан-воздушном пламени при атмосферном давлении с катализатором из Ni-Cr проволоки [260]

Помещение катализатора из Ni-Cr проволоки (состав: 60% Ni + 26% Cr + 14% Fe) в этилен-воздушное пламя, в отличие от воздействия в метан-воздушном пламени, приводит к образованию некоторой части углеродных волокон, покрытых аморфным углеродом, что указывает на процесс окисления в пламени этилена.

В диффузионных пламенах этилена с добавкой азота при использовании в качестве катализатора предварительно окисленной решетки из нержавеющей стали, содержащей железо, хром и оксид никеля на поверхности, образуются структуры, подобные тем, которые росли в метан-воздушном пламени на катализаторе из проволоки Ni-Cr. То есть пучки спутанных и изогнутых МУНТ с диаметрами от 10 до 60 нм сосуществуют с некоторыми углеродными волокнами, рис. 48 (с и d) [273].

Каталитическая подложка в форме решетки из нержавеющей стали с электролитически осажденными на поверхности частицами кобальта, помещенная в этилен-азотное диффузионное пламя (соотношении  $[C_2H_4/N_2]=0,25$ ) способствует росту выровненных МУНТ с практически монодисперсным диаметром, рис. 49 (е и f) [273]. Было установлено, что введение  $N_2$  может уменьшить температуру пламени до 300°C. Авторы утверждают, что добавление азота в систему пламени – это ключевой параметр для образования прямых и спутанных трубок и что снижение температуры пламени способствует росту выровненных МУНТ, рис. 48 с. В метан-воздушном пламени синтез пироуглеродных продуктов был стабилен, но концентрация пироуглерода была очень низкой, по сравнению с этиленовыми пламенами.



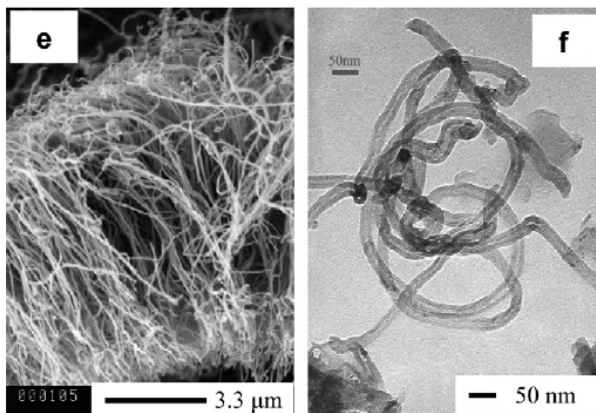


**Рис. 48.** Микрофотография МУНТ, синтезированных в сопоточном диффузионном этилен-азотном пламени при атмосферном давлении с катализатором из предварительно окисленной решетки из нержавеющей стали [273].

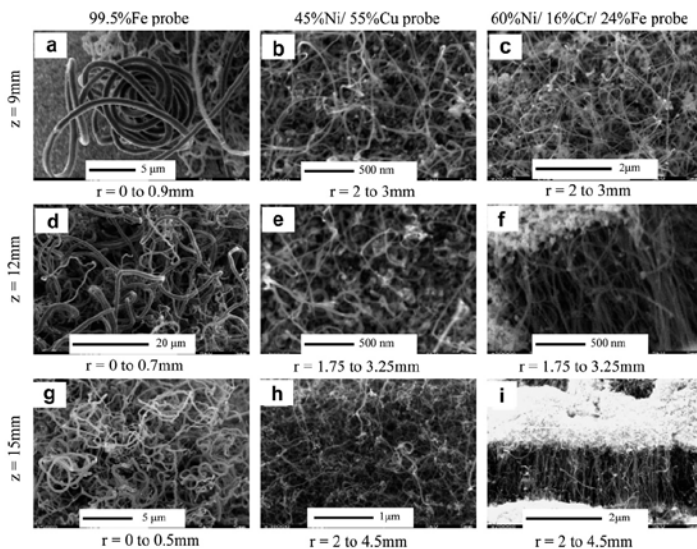
Было установлено влияние температуры на синтез и форму образующихся УНТ [269]. Исследование обратного этилен-воздушного пламени с катализатором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , нанесенным на плато из нержавеющей стали, показало, что когда температура газа варьируется от 1400 до 900 К образуются хорошо выровненные МУНТ с диаметрами от 29 до 60 нм. В объемах пламени, где температура газа была ниже чем 900 К, были синтезированы только углеродные нановолокна. Это происходит за счет наличия каталитических частиц Ni, сформированных при низких температурах. Температура плавления частиц Ni приблизительно 1726 К, что значительно выше температуры пламени. Однако помещенные на подложку частицы никеля, в процессе нагрева образуют эвтектику, температура плавления которой значительно ниже, что создает условия для формирования каталитических частиц никеля способствующих росту УНТ. Были опубликованы результаты, показывающие снижение температуры плавления до 60% для частиц наноразмерного диапазона [274, 275].

Исследован синтез УНТ в инверсионном диффузионном сопоточном метан-воздушном пламени с применением сплавов переходных металлов в виде проволоки составов 99.5% Fe, 45%Ni +55%Cu и 60%Ni+16%Cr+24%Fe, рис. 50 [276].





**Рис. 49.** Микрофотография МУНТ, синтезированных в сопоточном диффузионном этилен-азотном пламени при атмосферном давлении с катализатором в виде решетки из нержавеющей стали с электролитически осажденными наночастицами Co [273]



**Рис. 50.** Микрофотографии УНТ, синтезированных в инверсионном диффузионном сопоточном метан-воздушном пламени: столбцы – морфология УНТ в зависимости от высоты отбора; строки – морфология УНТ в зависимости от типа катализатора на разной высоте [276]



Отборы проб проводились на высоте пламени  $H = 6, 9, 12$  и  $15$  мм примерно на одинаковом расстоянии по радиусу пламени. Одновременно измерялась температура пламени и контролировалось наличие химических соединений, включая  $CO$ ,  $C_2H_2$  и  $H_2$ , с целью получения информации о факторах, способствующих каталитическому синтезу нанотрубок, табл. 6 [276].

Таблица 6

**Температура и химический состав на разной высоте отбора в инверсионном диффузионном метан-воздушном пламени [276]**

Н, мм	$T_{\text{макс}}$ , К	CO, %	$C_2H_2$ , %	H, %	Радиус отбора, мм
6	1100	1,42	1,2	0	3,0
9	1140	2,3	2,6	1,0	2,0
12	1050	3,75	1,8	1,6	2,0
15	1045	1,5	0,0	0,35	2,0

В зависимости от высоты отбора в пламени и состава катализатора были получены разнообразные структуры, включающие углеродные волокна и трубки со спутанной и скрученной морфологией (см. рис. 50). Экспериментально было установлено, что для синтеза УНТ предпочтительны катализаторы на основе двойного и тройного сплавов. Влияние разных катализаторов было проверено при отборе из пламени на высоте  $H = 6, 9, 12$ , и  $15$  мм примерно на одинаковом расстоянии по радиусу. Установлено, что лучший эффект для роста УНТ дает катализатор на основе сплава  $Ni/Cr/Fe$ : нанотрубки на высоте  $12$  и  $15$  мм получают преимущественно вертикальными с длиной в несколько микрометров с хорошими однородными диаметрами [276]. Установлено, что, несмотря на то, что температура и химический состав по высоте пламени примерно одни и те же, морфология УНТ получается разной в зависимости от применяемого катализатора. Из этого следует, что химический состав катализатора играет определяющую роль при синтезе УНТ и формировании морфологической структуры.

Показано, что с увеличением высоты отбора длина УНТ уменьшается при использовании катализатора на основе двойного и тройного сплавов. Температура пламени и химический состав меняются в осевом и радиальном направлениях. Зона предпочтительного синтеза нанотрубок в радиальном направлении при применении катализатора двойного и тройного сплавов находится в диапазоне от  $2$  до  $4,5$  мм с



некоторым сжатием или расширением по высоте пламени в зависимости от структуры пламени. На высоте  $H = 6$  мм ни нанотрубки, ни волокна не были обнаружены в любом радиальном направлении. Анализ показывает, что количество молекул  $H_2$  в любом радиальном положении на высоте  $H = 6$  мм равно нулю, а процент содержания молекул  $CO$  является самым минимальным, хотя температура пламени достаточно высока и является второй по величине (1100 К), после высоты  $H = 9$  мм (1140 К) [276]. Процент содержания молекул  $C_2H_2$  также существенно меняется по высоте пламени: равен нулю при  $H = 15$  мм, увеличивается, как правило, при  $H = 12$  мм (1,8 %), продолжает расти при  $H = 9$  мм (2,6%) и снова уменьшается при  $H = 6$  мм (1,2%) (см. табл. 7).

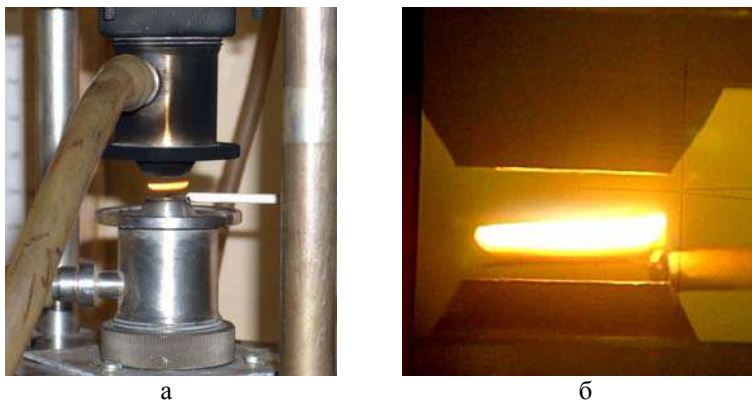
На высоте  $H = 15$  мм в преимущественной зоне роста УНТ концентрация  $C_2H_2$  незначительна, а концентрация  $H$  значительно возрастает от 0,35% ( $r=2$  мм) до 1% ( $r=4$  мм). Хотя концентрация  $CO$  ниже, по сравнению с концентрациями на высоте  $H = 12$  и 9 мм, она превышает концентрацию на высоте  $H = 6$  мм. Недостаток  $C_2H_2$  в зоне преимущественного синтеза УНТ может быть компенсирован наличием молекул  $CO$  и  $H$ . В работе [277] было исследовано влияние концентрации  $CO$  и  $H_2$  в сопоточном пламени на морфологию УНТ с использованием катализатора в виде решетки из нержавеющей стали, покрытой наночастицами кобальта. Установлено, что концентрации  $CO$  и  $H_2$  оказывают влияние на длину и морфологию образующихся нанотрубок. Наличие  $H_2$  может способствовать отложению углерода в результате электронного взаимодействия с соадсорбатами, в этом случае  $CO$ . Взаимодействие молекул  $H_2$  с  $CO$  с диссоциацией и передачей электронного заряда способствует ослаблению межмолекулярных связей и эффективному взаимодействию катализатор–углерод [277]. Однако избыточная концентрация  $H_2$  или  $CO$ , способствующих интенсивному образованию углеродных молекул, может полностью блокировать функциональные возможности катализатора и прекратить образование наноструктур. Подобное явление также наблюдается и при других методах синтеза УНТ, например при CVD с добавлением азота [278].

Несмотря на значительный прогресс, полученный в сопоточных пламенах (диффузионных, ламинарных и инверсионных) при синтезе МУНТ и сопутствующих структур, признано, что противопоточное пламя обладает лучшими условиями для регулирования синтеза УНТ, особенно в богатых пламенах с использованием кислорода [26, 277, 32, 279-283]. Плоский вид пламени противопоточного пламени (см. рис. 4б, д, е), образующийся между горелками, позволяет довольно точно определить зоны, характерные для синтеза тех или иных продуктов



горения. Помещая в определенные зоны катализатор, можно провести оценку влияния катализатора на синтез УНТ. В этом случае наиболее удобно применение каталитической подложки в виде проволоочки, которую можно помещать в различные области пламени, не внося больших возмущений в процесс горения, рис. 51 (а, б) [281-233]. Противопоточное пламя остается стабильным в широком диапазоне скорости подачи топлива и окислителя. Показано, что противопоточные кислородные пламена обеспечивают достаточные температурные условия и высокие концентрации свободных радикалов, необходимых для эффективного синтеза нанотрубок [264].

В противопоточном пламени при использовании в качестве катализатора твердой подложки с химическим составом  $73\%Ni+73\%Cr+10\%Fe$  с диаметром 0,6 мм образуются МУНТ и пучки МУНТ, нановолокна с различной степенью кристалличности, цилиндрические регулярно скрученные трубчатые углеродные нановолокна, лентообразные скрученные нановолокна с прямоугольным поперечным сечением, рис. 52 (а-с) [265].



**Рис. 51.** Фотография горелки на встречных струях: а – общий вид горелки и плоского пламени с внесенным катализатором в виде проволоочки; б – плоское пламя с катализатором в увеличенном виде (на проволоочке видны образовавшиеся углеродные структуры) [281-283]

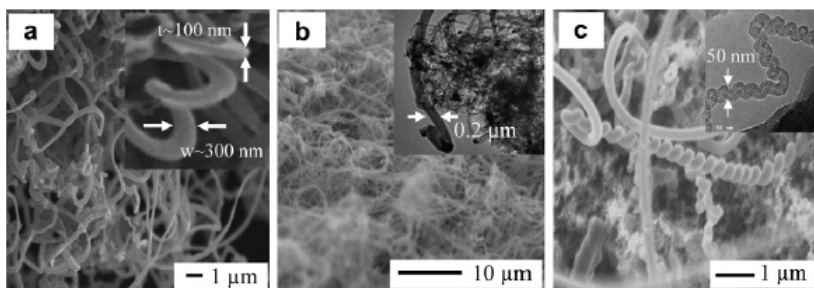
Разнообразие сформированных наноматериалов связано с сильной вариацией свойств пламени вдоль оси пламени, включая температуру, состав углеводородов и радикалов. Морфология образующихся структур зависит от места отбора пробы. Микроскопические снимки образцов, образованных на катализаторе на высоте 9,5 мм от края горелки, показывают высокую концентрацию спирально свернутых





углеродных нановолокон в окружении нановолокон простой структуры (см. рис. 52, с). Диаметры свернутых волокон варьируются от 20 до 100 нм, а длина превышает несколько микрометров. Детальный анализ показал, что данные структуры являются полыми. Аналогичные структуры были получены и методом CVD путем пиролиза ацетилена на катализаторе [34, 284]. Эти уникальные морфологические структуры, как ожидается, имеют множество применений, включая микросенсоры, наномеханические устройства и улучшенные композиционные материалы.

В зоне пламени на высоте  $H = 8.5$  мм образуются жгуты искривленных углеродных нанотрубок (рис. 52, b). Жгуты нанотрубок имеют длину всего несколько микрометров и растут в беспорядочном направлении. Диаметры нанотрубок обычно находятся в пределах от 10 до 100 нм, (рис. 52, b). В зоне низкой температуры образуются свернутые углеродные структуры, имеющие характерный лентообразный внешний вид (рис. 52, a). Известно, что рост этих редко наблюдаемых лентообразных волокон может быть катализирован железосодержащими наночастицами в атмосфере, содержащей CO [285].



**Рис. 52.** Углеродные наноструктуры, образованные в противопоточном пламени на разной высоте отбора пробы: а – зона низкой температуры, б – на высоте 8,5 мм от края горелки, с – на высоте 9,5 мм [265]

Установлено, что если даже проводить эксперименты с фиксированными параметрами пламени и простым катализатором, состоящим из однородного материала, образующиеся формы углеродных наноструктур сильно меняются. Наблюдалось, что изменение положения пламени вызывает изменения в макроморфологии и в микроструктуре сформированных углеродных наноматериалов. На условия роста наноструктур в пламени влияет среда пламени и ее расположение, температура, концентрация радикалов и углеводородов, зависящие от осевой позиции в пламени. Наличие определенных углеводородов в

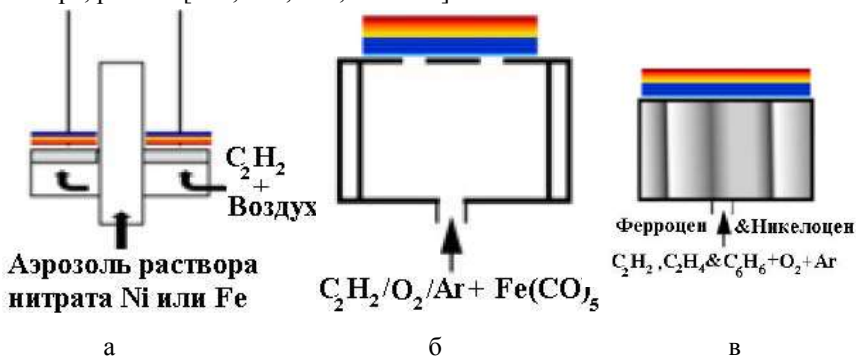


заданном положении пламя изменяет механизм роста, приводящий к селективному синтезу различных форм наноматериалов [264].

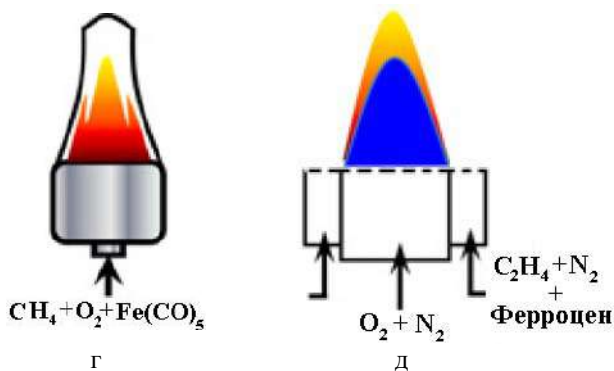
Анализ показывает, что в сажеобразующих пламенах могут синтезироваться как МУНТ, так и ОУНТ. Процесс образования вида нанотрубок определяется условиями горения, видом топлива, видом и способом введения катализатора и дает выход до 1% от вводимого углерода. Формирующим фактором диаметра нанотрубок является размер частиц катализатора. Установлено, что при низком давлении происходит более упорядоченный рост УНТ и, при наличии катализатора, превалирует процесс образования ОУНТ диаметром до 1,5 нм. Зона образования УНТ в пламени при низком давлении расширена и находится на высоте 10-40 мм от горелки, по сравнению с расстоянием 7-20 мм от горелки при атмосферном давлении. В диффузионных пламенах при атмосферном давлении наблюдается выход преимущественно МУНТ с большим разбросом нанотрубок по диаметру в пределах 20-60 нм. Синтез происходит в диапазоне температур 900-1400°C. Установлено, что с ростом температуры диаметр нанотрубок в диффузионных пламенах при атмосферном давлении увеличивается. Углеродные атомы как источник графитовых слоев, каталитические металлы для преобразования газопазовых углеродных атомов в твердые графитовые слои и источники тепла для активации каталитических металлов являются тремя существенными факторами в пламенном синтезе углеродных наноматериалов.

#### 6.6.1 Синтез одностеночных углеродных нанотрубок в пламени

Были проведены исследования по синтезу одностеночных углеродных нанотрубок в пламенах различной конфигурации и способа организации горения в зависимости от вида топлива, окислителя и инертного газа, от способа подачи и состава катализатора, рис. 53 [257, 266, 267, 286-291].







**Рис. 53.** Схемы горелок с различной организацией процесса горения для синтеза ОУНТ: а – г – предварительно перемешанные пламена [257, 266, 267, 288-290]; д – диффузионное сопоточное инверсионное пламя [291]

Исследования показали, что за счет подбора соответствующего топлива, режимов горения, вида каталитического материала в пламенах можно синтезировать одностеночные нанотрубки. Катализаторы вводятся в газовую фазу пламени обычно в виде аэрозолей растворов солей металла. Под действием температуры пламени происходит восстановление и конденсация металлических наночастиц, являющихся центрами образования ОУНТ. Исследованию по синтезу ОУНТ в пламени уделено на сегодняшний день значительно меньше внимания, чем исследованиям по синтезу МУНТ. Установлено, что, несмотря на разные условия синтеза в пламени, образующиеся ОУНТ имеют общие характеристики: наряду с ОУНТ в образцах всегда содержатся частицы катализатора и/или частицы сажи; независимо от размеров частиц катализатора, даже если они являются идеальными для синтеза ОУНТ, всегда происходит их дезактивация за счет инкапсулирования аморфным углеродом; присутствуют очень короткие ОУНТ с большими частицами металла [265]. Меняя условия в пламени, состав и параметры каталитических частиц, можно получать ОУНТ с заданной структурой и морфологией. По результатам исследований было установлено, что существуют критические факторы, определяющие синтез ОУНТ, а именно: состав реагентов газовой среды (вид топлива, концентрация газовой смеси, инертные газовые добавки); соотношение топлива к кислороду; состав и количество каталитических частиц, вносимых в пламя; давление в системе (см. рис. 53) [257, 265]. Изменение этих параметров ведет к изменению температуры пламени, количества продуктов горения, поставляющих углерод для синтеза ОУНТ, условий формирования каталитических частиц и степени их дезактивации.

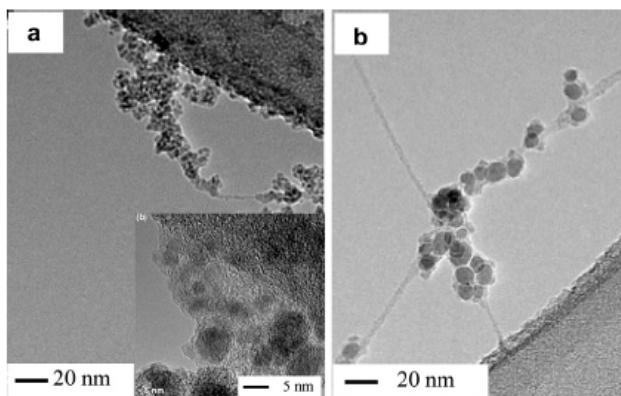
Исследования условий синтеза углеродных нанотрубок были проведены при горении в предварительно перемешанном сажеобразующем пламени для горелки смешанной конфигурации для различных топлив (ацетилен/кислород, этилен/кислород и бензол/кислород) с добавлением аргона и подачей через набор трубок малого диаметра, соединенных пластиной (см. рис. 53, в) [289]. В качестве прекурсора каталитических частиц в пламя подавался аэрозольный раствор ферроцена или никелоцена. ОУНТ в виде коротких пучков (меньше чем 10 нм, менее 1% от сажи) с большим количеством металлических частиц наблюдались в ацетилен/кислородном и этилен/кислородном пламенах (при эквивалентном соотношении  $\phi = 1,7-3,8$ ), а МУНТ наблюдались в пламени бензола (при эквивалентном соотношении  $\phi = 1,7-3,4$ ). Было установлено, что в бензольном пламени при условиях горения, одинаковых с условиями горения ацетилена и этилена, не были обнаружены ОУНТ. Изменение параметров бензольного пламени ( $\phi = 1,7-3,7$ , давление 30-80 Торр) и состава катализатора не дало положительных результатов: в образцах наблюдались большие металлические частицы и длинные дефектные МУНТ [289]. Так как в бензольном пламени уже присутствуют ароматические кольца, то образование ПЦАУ и сажеобразование начинаются в нем раньше, чем в ацетиленовом или этиленовом пламенах, где вначале должно образоваться первое ароматическое кольцо [289, 292, 293]. Можно предположить, что раннее сажеобразование в последующем может повлиять на каталитические частицы, в пламени: а) сажеобразование начинается в момент, когда металлические частицы еще не выросли достаточно большими, чтобы выступать в качестве катализатора; б) каталитические частицы с подходящим размером синтезированы, но большое количество ацетиленовых составляющих отравляет каталитические частицы, предотвращая их активацию и возникновение ОУНТ.

Было исследовано влияние параметров горения, состава катализаторов и скорости их введения, а также влияние различного состава газовых смесей на рост ОУНТ (рис. 8, а) [266, 267]. Добавка чистого СО в исходное топливо привела к сильной инкапсуляции наночастицы Fe аморфным углеродом, рис. 9 (а) [267]. Большие железные каталитические частицы наблюдаются как черные пятна, инкапсулированные аморфным углеродом.

Введение чистого  $H_2$  в систему пламя приводит к образованию металлических частиц с более чистыми поверхностями, чем те, что были сформированы с введением чистого СО, рис. 54 (б). В обоих случаях диаметр образующихся ОУНТ совпадает с диаметром каталитической частицы, на которой она формируется. Существование волокнистых и шарообразно-подобных структур различных



размеров предполагает, что в течение роста трубки также растет каталитическая частица. Рост поверхности частицы может произойти благодаря продолжительной адсорбции дополнительных металлических частиц в паровой фазе, так как они передвигаются вверх вдоль оси пламени.



**Рис. 54.** Микрофотографии образцов наноструктур, взятых из пламени при горении предварительно перемешанной ацетилен/воздушной смеси: а – с добавкой СО; б – с добавкой водорода [266, 267]

Как было установлено, большая концентрация СО приводит к покрытию аморфным углеродом поверхности каталитической частицы, что блокирует диффузию углерода в частицу Fe, происходит дезактивация катализатора и прекращается рост нанотрубки [294]. Высокие концентрации  $H_2$ , как правило, имеют противоположный эффект по сравнению с высокой концентрацией СО: происходит быстрое удаление с каталитической поверхности углерода, что приводит к замедлению или даже прекращению роста ОУНТ [267]. Были проведены исследования влияния смеси, состоящей из фиксированного количества  $H_2+Ne$  с добавлением СО и  $C_2H_2$  на синтез ОУНТ. Экспериментально было установлено, что смесь  $CO/H_2/Ne$ , без наличия ацетилена, является наилучшей газовой смесью для образования ОУНТ. Реакционная смесь с молярным составом  $0,25C_2H_2/0,27H_2/0,75 Ne$  привела к образованию наночастиц железа с идеальными размерами для зарождения ОУНТ [266, 267]. Однако, несмотря на оптимальный размер частиц железа, большинство металлических частиц были дезактивированы и не инициировали рост ОУНТ, так как были полностью инкапсулированы аморфным углеродом. Таким образом, концентрация газовых смесей играет ключевую



роль в синтезе ОУНТ [266, 267]. Процесс синтеза ОУНТ в пламени является довольно сложным: должны быть подобраны параметры пламени, обеспечивающие образование соответствующих размеров каталитических частиц и необходимое количество углеродных продуктов, приводящих к активации, зарождению и эффективному продолжительному росту нанотрубки при прохождении через пламя. Начальное большое содержание углеродных компонентов приводит к дезактивации наночастиц и прекращению зарождения и роста нанотрубок.

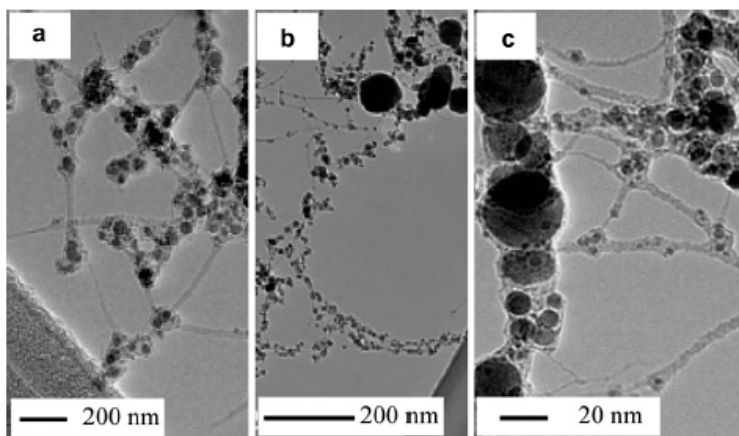
В работе [266] было проведено исследование влияния на синтез ОУНТ в пламени различных концентраций ферроцена, возникающих в результате варьирования массовой скоростью подачи раствора. Как известно, высокое количество сажевых прекурсоров в верхней части пламени приводит к эффективному сажеобразованию. Можно предположить, что наличие высокой или низкой концентрации каталитических прекурсоров, необходимых для возникновения ОУНТ, может значительно повлиять на их зарождение и рост. На рис. 55 (а-с) представлены углеродные наноструктуры, синтезированные при различной массовой скорости ввода ферроцена – ~8, 20, и 40 мг/мин, соответственно [266].

Анализ проб, взятых из пламени, показал, что с увеличением массовой скорости ввода ферроцена средний размер частиц железа увеличивается (см. рис. 55 а-с). Известно, что ключевая стадия в росте ОУНТ – это способность формировать в пламени каталитические частицы с оптимальным размером для зарождения и роста УНТ. Диаметр каталитической частицы должен быть примерно равным диаметру фуллерена, что позволяет формировать полусферические крышки, поэтому ультрамаленькие частицы необходимы для синтеза ОУНТ. Введение ферроцена в количестве 8 мг/мин способствует возникновению относительно маленьких наночастиц железа, что благоприятно для образования ОУНТ, но удлинение нанотрубки останавливается из-за избытка частиц железа (см. рис. 55 а). Подача ферроцена при большой массовой скорости приводит к образованию частиц железа большего размера, благодаря обилию их количества (см. рис. 55 б, с) [266].

Исследования по формированию наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при низком давлении в пламени  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  подтверждает вышеуказанные результаты, показывая, что пентакарбонил железа быстро разлагается в пламени с увеличением размера частиц в осевом направлении [295]. Рост частиц, скорее всего, происходит в результате коагуляции частиц железа с увеличением их концентрации в пламени при разложении пентакарбонила. Рост концентрации ферроцена в пламени приводит к



увеличению количества частиц железа, что быстро прекращает рост ОУНТ и они получаются очень короткими (см. рис. 55 с).

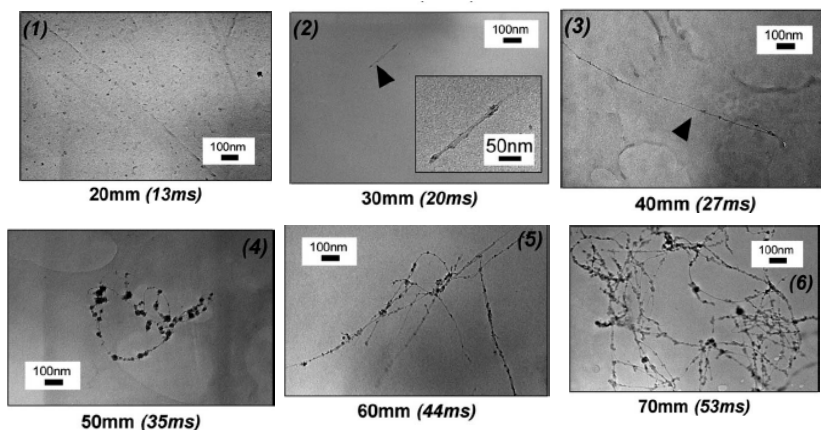


**Рис. 55.** Микрофотографии образцов наноструктур, взятых из пламени при горении предварительно перемешанной ацетилен/воздушной смеси при разной массовой скорости подачи ферrocена в пламя [266]

Были проведены исследования по синтезу ОУНТ при низком давлении в предварительно перемешанном ацетилен/кислородном пламени с добавкой аргона ( $P = 50$  Торр,  $V = 30$  см/с, Ar 15 %) [257, 288]. В качестве источника каталитических частиц использовали пентакарбонил железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с подачей в пламя в количестве  $6000 \pm 500$  ppm. Исследования позволили определить влияние эквивалентного соотношения топлива по отношению к окислителю в диапазоне  $\phi = 1,4\text{--}2,2$  на синтез ОУНТ ( $\phi$  – это фактическое соотношение C/O топлива, деленное на стехиометрическое соотношение C/O данного вида топлива: например, для ацетилена при  $\text{C/O} = 1,06$  –  $\phi = 2,65$ ; для бензола при  $\text{C/O} = 0,86\text{--}1,0$  –  $\phi = 2,15\text{--}2,65$ ; для этилена  $\text{C/O} = 1,07$  –  $\phi = 3,21$ ). Пробы отбирались по оси в пламени на разной высоте от поверхности горелки между 10 и 75 мм. Измерения показали, что температура пламени на оси быстро возрастает и на высоте 5 мм от поверхности горелки достигает значения 1800 К с последующим уменьшением по высоте до значения 1500 К на высоте 75 мм. Установлено, что, по мере прохождения продуктов горения по оси пламени, структура и состав образцов меняются рис. 56 [257]: до высоты 40 мм доминирующими являются дискретные частицы с увеличением их размера по высоте (см. рис. 56, 1); нанотрубки



начинают появляться примерно с высоты 40 мм (27 миллисекунд), а на высоте 30 мм появляются отдельные сегменты нанотрубок длиной до 100 нм (см. рис. 56, 2 и 3) с последующим увеличением длины до 1 мкм в следующих 10 мм высоты. На высоте более 40 мм доминирующим механизмом является слипание с уплотнением нанотрубок в газовой среде. Появляются неупорядоченные переплетенные нанотрубки в окружении металлических и сажевых частиц. Это явление возрастает в верхней части пламени между 50 мм (35 мс) и 70 мм (53 мс) (см. рис. 56, 4-6).

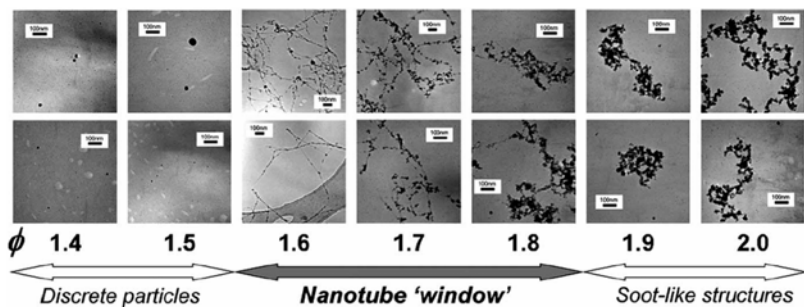


**Рис. 56.** Последовательность ТЭМ-изображения на различной высоте пламени для  $\phi = 1,6$  (нанотрубки на кадрах 2 и 3 показаны стрелками, время обозначено в миллисекундах) [257]

Изменение структуры образующихся продуктов горения в пламени в зависимости от эквивалентного соотношения  $\phi$  представлено на рис. 57 [257].

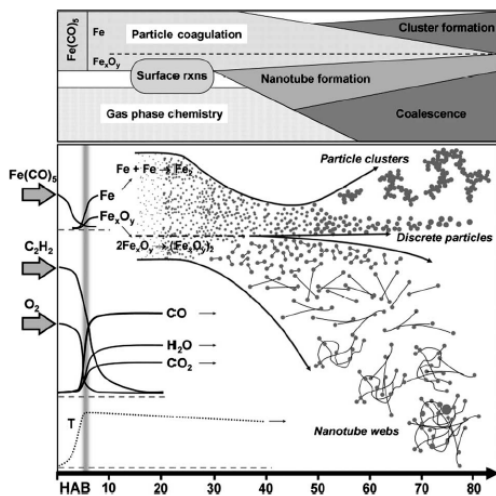
В диапазоне значений  $\phi$  от 1.4 до 1.5 наблюдается образование дискретных частиц сферической формы (см. рис. 57). Увеличение значения соотношения  $\phi$  от 1,6 до 1,8 приводит к образованию нанотрубок – «образование окна». Дальнейшее увеличение соотношения  $\phi$  от 1.9 до 2.0 приводит к образованию только побочных продуктов сгорания в виде кластерных сажевых структур с диаметром частиц от 5 до 20 нм [257]. Из всех протестированных соотношений  $\phi$  «образование окна» для синтеза нанотрубок было получено между 1.5 и 1.9. Установлено, что наилучшее соотношение  $\phi$  для условий синтеза нанотрубок наблюдается в более узком диапазоне ( $\phi = 1,6 - 1,7$ ) (см. рис. 57).





**Рис. 57.** Схематическое изображение процесса синтеза ОУНТ при отборе пробы на высоте пламени 70 мм при различной величине эквивалентного соотношения  $\phi$  (масштаб 100 нм) [257]

На рис. 58 представлено схематическое изображение интерпретации различных процессов, присутствующих в пламени при низком давлении в зависимости от высоты пламени [257].



**Рис. 58.** Схематическое представление процессов и образование структур, происходящих на разной высоте в пламени при низком давлении [257]

В верхней части пламени начинает превалировать процесс сажеобразования над образованием нанотрубок и происходит замена волокнистых структур на агломерированные сажевые структуры (см. 306





рис. 58). С увеличением соотношения  $\phi > 1,9$  значительно повышается количество углерода, что также приводит к преимущественному образованию сажевых структур.

### **6.6.2 Синтез углеродных нанотрубок в пламени без катализатора**

Через год, после открытия одностеночных углеродных нанотрубок, были обнаружены МУНТ без присутствия катализатора при низком давлении в конденсированных продуктах горения предельно перемешанной бензол/кислород/аргонной или ацетилен/кислород/аргонной смеси [296]. При этом углеродные наноструктуры были разнообразными и состояли из продолговатых углеродных скорлуп, полиэдрических, нанотрубчатых и шапкообразных структур, конических трубок, вложенных друг в друга, фуллереновых материалов и сфероидов. До этой статьи, считалось, что эти структуры могут быть синтезированы только в высокоэнергетической среде, такой, как разряд плазменной дуги или облучение электронным пучком графита. Исследования процесса синтеза в пламени фуллеренов и фуллереновых наноструктур группой под руководством Дж. Ховарда явились инновационными и основополагающими в этом направлении [297-303].

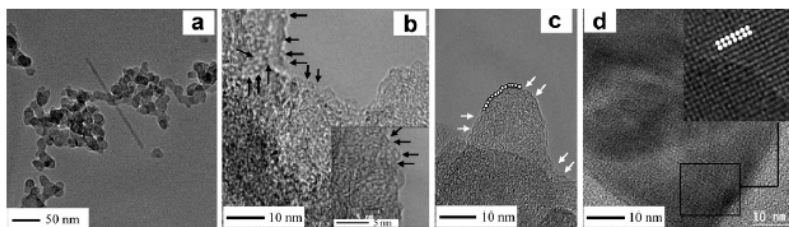
В последующем было показано, что диффузионное противоточное топливо/кислородное пламя при атмосферном давлении может быть идеальной средой для синтеза ОУНТ без наличия катализатора [258]. Было показано присутствие УНТ различной конфигурации в пробах, взятых из пламени. Преимущественной областью образования углеродных нанотрубок в диффузионном метан/кислородном пламени (50%  $O_2$ +50% $N_2$ ) является область фронта пламени со стороны топлива [258]. Детальные исследования проб, взятых из пламени, показали присутствие различных фуллереновых наноструктур, аналогичных структурам, полученным в работе [297], представленных на рис. 59 [258].

Установлено наличие одиночных УНТ диаметром  $\sim 20$  нм и длиной 120 нм в окружении сажевых частиц со средним диаметром  $\sim 30$  нм (рис. 59, а). Показано присутствие дисперсных частиц с наличием углеродных кластеров, образованных сферическими сажеобразными частицами и несферическим углеродным материалом (см. рис. 59, б). Черными стрелками по контуру показано присутствие сферических углеродных наноструктур с диаметром  $\sim 2$  нм (см. рис. 59, б, вставка). Некоторые наноматериалы с замкнутой оболочкой конденсируются на поверхности сажевых структур и по диаметрам соответствуют фуллеренам  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (см. рис. 59, с, белые стрелки). На микрофотографии экстракта сажевых образцов (см. рис. 59, d) прослеживаются





фуллереновые наноструктуры с ярко выраженной шестигранной упаковкой.



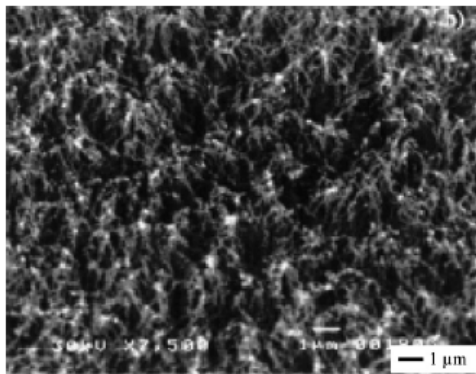
**Рис. 59.** Микрофотографии конденсированных наноструктур, взятых из диффузионного противоточного метан/кислородного пламени: а – МУНТ с присутствием сопутствующих сажевых наноструктур; б и с – дисперсные неочищенные наноструктуры (стрелками показаны фуллереновые структуры); d – экстракт из сажевых образцов, с четко выраженной структурированностью, характерной для фуллереновых материалов [258]

Исследование большого количества микрофотографий сажевых наноструктур, взятых из пламени, показало, что распределение видов этих образцов существенно бимодально. Это означает, что наночастицы и нанотрубки, вероятнее всего, происходят от одинаковых исходных структур, что в перспективе может позволить контролировать синтез УНТ. Так как образование УНТ происходит в области фронта пламени со стороны топлива при обогащении кислородом больше чем 50%, то нанотрубки могут быть синтезированы путем пиролиза углеводородов в результате роста радикалов за счет обогащения кислородом. Температура также играет существенную роль при синтезе наноструктур в пламени и влияет на толщину реакционной зоны. Несмотря на проведенные исследования по синтезу УНТ в пламени без катализатора, ряд вопросов все еще остаются до конца нерешенными, в том числе вопросы по механизму зарождения и роста УНТ.

При исследовании роста ОУНТ на нагретой кремниевой подложке при отсутствии каталитических частиц были синтезированы поразительно вертикальные слои нанотрубок, рис. 60 [304]. Синтез осуществлялся при нанесении с малой скоростью на нагретую кремниевую подложку наноразмерных углеродных частиц. Эксперименты проводились при нагреве кремниевой подложки до температур 800, 900, 1000 и 1100°C. Установлено, что диаметры образующихся нанотрубок практически соответствуют диаметрам исходных углеродных



частиц. При температуре 1100°C углеродные нанотрубки получаются вертикально выровненными и примерно одной длины (см. рис. 60) [304].



**Рис. 60.** Микрофотография ОУНТ, полученных без катализатора на нагреваемой кремниевой подложке [304]

### **6.7 Синтез углеродных нанотрубок в пламени с воздействием электрического поля**

Влияние внешнего электрического поля на синтез УНТ исследовалось при различных методах их получения: лазерная абляция графита, CVD, в плазменной дуге, в пламени [305-314, 32]. Установлено, что электрическое поле оказывает существенное влияние на морфологию, структуру УНТ, позволяет синтезировать выровненные по вертикали УНТ с равномерным диаметром и длиной, что имеет важное значение для потенциального применения нанотрубок в нано- и микроэлектронных устройствах.

Исследования синтеза УНТ методом CVD с применением электрического поля показали возможность контроля роста спирально свернутых углеродных наноструктур [305], а также роста коротких выровненных нанотрубок на подложке [306]. В работе [309] методом CVD с применением магнитного поля была показана возможность выращивания выровненных УНТ под любым углом с учетом поверхности подложки. Для оценки влияния электрического поля на выравнивание и рост нанотрубок при CVD методе эксперименты проводили с наложением и без наложения электрического [310]. В работе [307] исследовали влияние переменного электрического напряжения на размеры, длину и на выравнивание УНТ при синтезе в



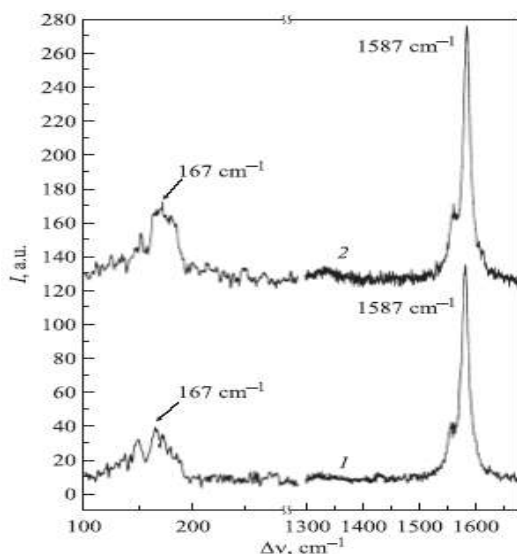
плазме. Показано, что нанотрубки, которые выросли под воздействием электрического поля в плазме, сохраняют и поддерживают вертикальное положение после снятия напряжения [308]. Исследования, проведенные в работе [311] по синтезу УНТ в разряде плазменной дуги, показали, что электрическое поле может влиять на рост и стабилизацию нанотрубок и препятствовать закрытию ее верхушки.

В работе [312] показан результат воздействия электрического поля на синтез одностеночных углеродных нанотрубок в струе лазерной абляции. Эксперименты проводились в среде гелия (прокачка через реактор с расходом 5 л/мин) при давлении 760 Торр с облучением мишени, содержащей смесь углерода и никель-иттриевый катализатор в соотношении C:Ni:Y = 95:4:1 (в атомных %). Применялось постоянное электрическое поле, которое создавалось между различными элементами конструкции в объеме реактора, расположенного от мишени до диафрагмы. При этом мишень и диафрагма были заземлены, а на ближайшую к мишени подложку, расположенную от нее на расстоянии 2 см, подавался отрицательный потенциал. Напряжение между подложкой и мишенью составляло 400 В. Установлено, что включение электрического поля привело к радикальному изменению макрокартини процесса. Примерно 80-85% испаренного углерода мишени с катализатором перешло в паутинообразные структуры, вместо типичных углеродных осадков без наложения электрического поля. Оценка спектров комбинационного рассеяния осадков на подложке и мембране, представленных на рис. 61, показали, что синтезированная углеродная паутина содержит одностеночные углеродные нанотрубки с характерным расщеплением аксиальной моды (сдвиг линии  $1587\text{ см}^{-1}$ ) [312].

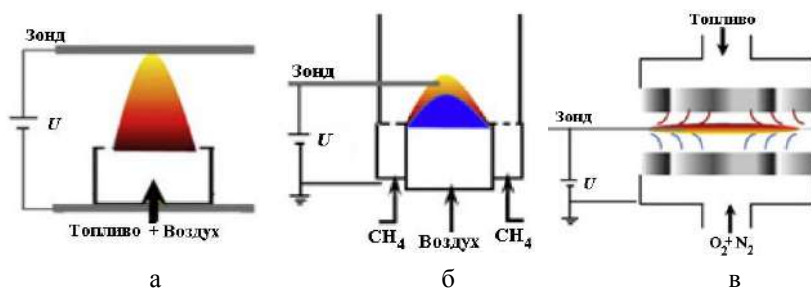
Радиальная мода расположена в низкочастотной части спектра ( $150\text{--}200\text{ см}^{-1}$ ) и содержит информацию о спектре диаметров ОУНТ (см. рис. 61). Анализ показал, что синтезированные ОУНТ имеют диаметры от 1,23 до 1,41 нм со средним значением 1,32 нм. Отсутствие пика на частоте  $1350\text{ см}^{-1}$  указывает на отсутствие аморфного углерода в синтезированной паутине [312].

Результаты по исследованию воздействия электрического поля на процессы, происходящие в пламени при синтезе УНТ, представлены в работах [32, 313-315]. Для исследования применялись камеры сгорания различных конфигураций с различной организацией процесса горения, рис. 62: предварительно смешанные (а) [35]; диффузионные (сопоточные инверсионные и противопоточные) (б, в) [32, 313].





**Рис. 61.** КР-спектры углеродных осадков, полученных при лазерной абляции с воздействием электрического поля: 1 – на подложке, расположенной в 2 см от мишени; 2 – на мембране, находящейся в 6 см от мишени [312]

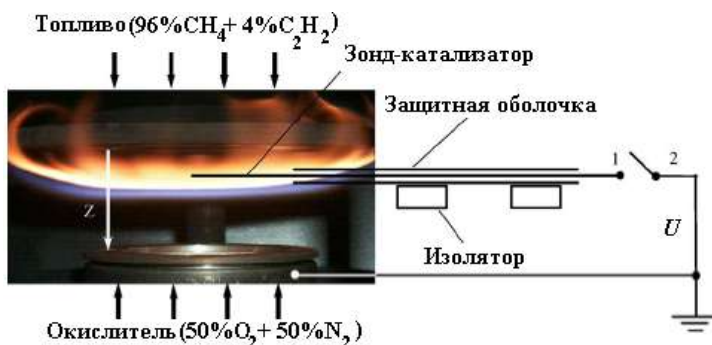


**Рис. 62.** Схемы горелок с различной организацией процесса горения с воздействием электрического поля: а – предварительно перемешанное пламя [12]; б, в – диффузионные пламена [32, 313] (сопоточное инверсионное – б, противопоточное – в)

Основные эффекты, возникающие при воздействии электрического поля на процесс синтеза УНТ в пламени, наиболее полно отражены в работе [32]. Исследования проводились при горении метан-кислородного диффузионного противоточного пламени при атмосферном

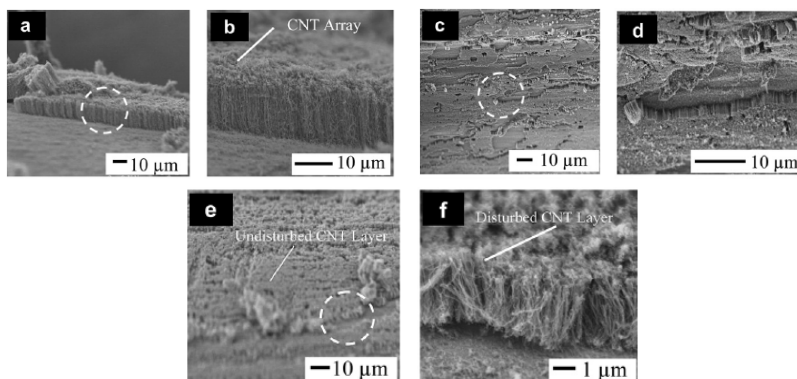


давлении с катализатором в виде проволоочки диаметром 0,64 мм (состав топлива: 96%  $\text{CH}_4$  + 4%  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; 50%  $\text{O}_2$ +50% $\text{N}_2$ ; состав катализатора: 73% Ni + 17% Cr + 10% Fe), рис. 63 [32].



**Рис. 63.** Схема экспериментальной установки для проведения исследований в противопоточном пламени с воздействием электрического поля [32].

Каталитический зонд помещался на расстоянии 7,5, 8,5 и 9,5 мм от края нижней горелки, на котором происходил каталитический рост наноструктур. На зонд подавался отрицательный потенциал 0,3 В. Образующиеся на каталитическом зонде углеродные наноструктуры исследовались на электронном микроскопе типа JSM-6320F. Результаты исследования представлены на рис. 64 [9].

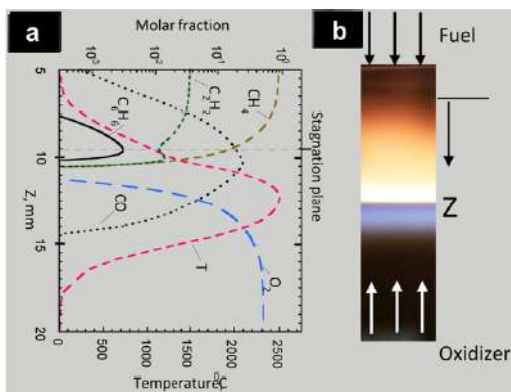


**Рис. 64.** Микрофотографии углеродных наноструктур, образующихся на разной высоте диффузионного противопоточного пламени при воздействии электрического поля [32]



На высоте 7,5 мм от нижней горелки образовывались слои вертикально выровненных углеродных нанотрубок в среднем 40 микрон толщиной (см. рис. 64 а, б). Установлено, что толщина слоя вертикально выстроенных углеродных нанотрубок уменьшается с увеличением расстояния от края нижней горелки. На высоте отбора пробы 8,5 и 9,5 мм средняя толщина слоя равна 10 и 3 микронметра, соответственно (см. рис. 64 с, d, e, f).

Проведена оценка темпов роста массивов УНТ в зависимости от высоты зонда в пламени относительно края нижней горелки и наличия на данной высоте состава углеводородов и температуры пламени. На рис. 65 приведен график молярных концентраций углеводородов в диффузионном противопоточном пламени в зависимости от высоты пламени и температуры (а), совмещенных с рисунком зональной структуры пламени (б) [314].



**Рис. 65.** Молярная концентрация углеводородов в диффузионном противопоточном пламени в зависимости от высоты пламени и температуры (а), совмещенная с рисунком зональной структуры пламени (б) [314]

Установлено, что на рост толщины слоя УНТ, синтезируемых в пламени, оказывает влияние состав углеводородов, который значительно меняется по высоте пламени (см. рис. 65, а). Помещение каталитического зонда на разной высоте пламени, при фиксированном значении электрического напряжения, позволяет отследить влияние концентрации промежуточных углеводородов и температуры пламени на скорость роста толщины слоя УНТ. Было установлено, что при расположении зонда на высоте 7,5, 8,5, и 9,5 мм от края нижней горелки и при средней толщине образованных слоев 40, 9, и 3 мкм, соответственно, при времени

экспозиции 15 минут, скорость роста составила 2,7, 0,6 и 0,2 мкм/мин соответственно [314].

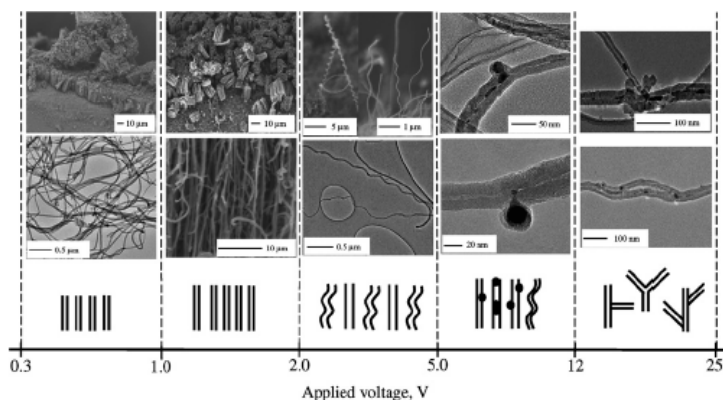
Разнообразие структуры и морфологии образующихся углеродных наноматериалов напрямую взаимосвязано с сильной вариацией температуры и состава промежуточных продуктов горения по высоте пламени. Наличие основных промежуточных углеводородов в пламени, таких, как  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , и  $\text{C}_6\text{H}_6$ , концентрация которых вместе с температурным профилем приведена на рис. 65, может способствовать росту углеродных структур. Концентрации вышеизложенных компонентов существенно отличаются в различных областях пламени. Концентрация  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  уменьшается ниже 100 ppm для  $H > 10,5$  мм; концентрация  $\text{CO}$  растет с  $H$ , достигая своего максимума на данной высоте; концентрация  $\text{C}_6\text{H}_6$  присутствует в необходимых количествах только от 8 до 10 мм и максимальна при 9,5 мм (см. рис. 65, а) [32, 314]. Значительные изменения температуры и химического состава неизменно присутствуют в разных зонах и разных конфигурациях пламени.

Метод наложения электрического поля на пламя может являться эффективным инструментом, контролирующим и управляющим ростом углеродных нанотрубок с определенной структурой и морфологией. Присутствие электрического поля в противопоточных пламенах приводит к стабилизации роста УНТ, приводящее к равномерному распределению слоев УНТ на поверхности пробы однородного диаметра [32].

Были проведены исследования по влиянию на рост УНТ в пламени прикладываемого напряжения разной величины и полярности [313, 35]. В работе [35] на диффузионное метан-кислородное противопоточное пламя прикладывали постоянное напряжение отрицательной полярности в диапазоне значений от 0,3 до 25 В при атмосферном давлении (состав топлива: 96%  $\text{CH}_4$  + 4%  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; 50 %  $\text{O}_2$ +50% $\text{N}_2$ ; состав катализатора: 73% Ni + 17% Cr + 10% Fe, 0,64 мм). Без наложения электрического поля получают переплетенные нанотрубки с разной пространственной ориентацией и диаметром от 10 до 120 нм. Наложение постоянного электрического поля напряжением 0,3 В приводит к выпрямлению образующихся нанотрубок, к их однородности со средним диаметром нанотрубок примерно 35 нм (диапазон от 28 до 52 нм), рис. 66 [35]. В результате поляризации УНТ и концентрации наибольшего потенциала одного знака на конце нанотрубки возникает взаимное отталкивание нанотрубок друг от друга, что обеспечивает прямолинейный рост нанотрубок. Электрическое поле увеличивает скорость роста нанотрубок (с 2 нм/с без поля до 100 нм/с с полем). Эффект положительного действия электрического поля сохраняется до 2 В. При дальнейшем повышении прикладываемого напряжения



появляются следующие эффекты, приведенные на рис. 66 [35]: в диапазоне  $2 \leq U \leq 5$  В образуются волнистые нанотрубки; при  $5 \leq U \leq 12$  В частицы катализатора начинают разделяться и появляются в виде «почек» на стенках нанотрубок, но закрытых углеродом; при  $U > 12$  В происходит разрыв частиц катализатора и образуются древовидные нанотрубки. Эффект такого влияния электрического поля, даже малого напряжения, на рост нанотрубок объясняется их хорошей проводимостью, сильной поляризуемостью, возрастающей на конце трубки, в результате чего происходит их ориентация по силовым линиям поля и прямолинейный рост. Было установлено, что электрическое поле позволяет управлять процессом роста нанотрубок и получать более упорядоченные структуры, что в перспективе даст возможность создавать нанотрубки с заранее заданными свойствами.



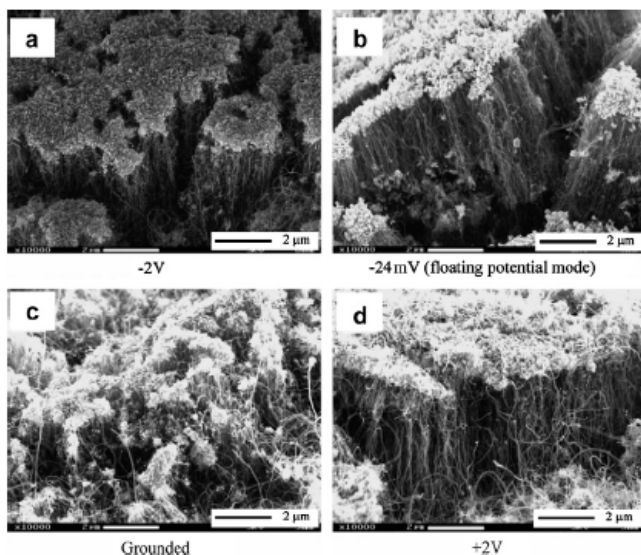
**Рис. 66.** Влияние напряжения на структуру и свойства синтезируемого слоя УНТ: показаны микроскопические снимки (СЭМ и ТЭМ изображения) и схематически изображены наблюдаемые структуры [35]

Применение электрического поля также было изучено в работе [313] для стабилизации роста УНТ в пламени и контроля их морфологии. Для этих исследований использовали сопоточную конфигурацию инверсионного (противоположного) диффузионного метанового пламя (см. рис. 62 б). На пламя накладывалось электрическое поле как отрицательной, так и положительной полярности. Результаты показали, что оба вида напряжений значительно улучшают эффекты выравнивания и повышают скорость роста УНТ, рис. 67. [313]. Показано, что под действием отрицательной полярности формируются более ровные и компактные УНТ, по сравнению с действием положительной полярностью (см. рис. 67, b и d ).



Электронномикроскопическое исследование показало присутствие на кончиках УНТ каталитических частиц, что подтверждает вершинную модель роста УНТ в данных экспериментах. Было отмечено, что при увеличении напряжения (отрицательная полярность) не приводит к увеличению роста толщины слоя УНТ. Наоборот, при увеличении напряжения до -2 В рост толщины слоя УНТ снизился примерно на 50% по сравнению с ростом при -0,24 В (см. рис. 67 а и б). Так как на вершинах растущих УНТ находятся металлические частицы катализатора, то замедление роста УНТ может быть результатом взаимодействия электрического поля с этими частицами [313]. В результате появилась новая концепция взаимодействия между растущими УНТ, содержащими на вершине частицы металлического катализатора, и силами электрического поля, приводящая к снижению толщины роста слоя УНТ.

Установлено, что применение электрического поля при синтезе УНТ в пламени приводит к следующим эффектам: а) повышает степень однородности диаметров синтезируемых УНТ; б) стабилизирует контролируемый и повторяемый выход УНТ; в) улучшает темпы роста толщины слоя УНТ; г) повышает степень чистоты УНТ и позволяет контролировать толщину слоев УНТ за счет изменения величины напряжения [314].



**Рис. 67.** Влияние напряжения электрического поля на синтез УНТ в диффузионном сопоточном инверсионном метан-воздушном пламени [313]



## 6.8 Механизм образования углеродных нанотрубок

Управляемый синтез УНТ во многом был бы более целенаправленным, если бы в полной мере был понятен механизм образования той или иной структуры нанотрубок. Формально механизмы каталитического образования УНТ делят на вершинный и корневой [2, 316-318]. На механизм образования УНТ влияет температура, давление, состав исходного соединения, состав и размер частиц катализатора, характер взаимодействия катализатора с носителем или подложкой. Установлено, что образование углеродных нановолокон на Ni-катализаторах преимущественно протекает по вершинному механизму, когда растущее нановолокно как бы толкает перед собой частицу катализатора и она находится на растущем кончике волокна. При дроблении катализатора образуются разветвленные волокна. Рост ОУНТ и МУНТ, напротив, преимущественно протекает по корневому механизму, когда частицы катализатора остаются на поверхности подложки или носителя. В этом случае существенный вклад в механизм процесса вносит взаимодействие частиц металла с подложкой. Морфология образующихся нанотрубок возникает из-за дробления частиц катализатора и одновременного проявления вершинного и корневого механизмов образования, а также в результате различной скорости каталитической реакции на разных участках частицы катализатора.

Эксперименты с чередованием обычного и меченого  $^{13}\text{C}$  реагента (изотопы распределялись по длине образующихся МУНТ) при проведении пиролиза  $\text{C}_2\text{H}_4$  в смеси с Ag при  $700^\circ\text{C}$  на частицах Fe, нанесенных на подложку из пористого Si, позволили установить два важных фактора: во-первых, оказалось, что трубки экструдируются из частиц катализатора, а осаждения углерода на их внешней поверхности не происходит; во-вторых, все слои трубок растут с одинаковой скоростью [318].

Принято считать, что роль катализатора в общем виде сводится к адсорбции исходного углеродсодержащего соединения на поверхности частицы катализатора, диссоциации этого соединения, растворения углерода в объеме частицы катализатора и последующем выделении растворенного углерода с образованием ОУНТ, МУНТ или УНВ [316]. При этом зоны адсорбции и выделения на частице катализатора пространственно разделены. Трубочатая форма углеродного осадка в определенных условиях энергетически предпочтительнее плоской формы из-за отсутствия свободных связей. Здесь проявляются свойства наноразмерных материалов – образование эвтектик в системе металл–углерод и понижение температуры плавления у наноме-



трических частиц по сравнению с массивными телами. Расчетным путем установлено, что размер частиц при его значениях менее 100 нм влияет на температуру плавления металлов сильнее, чем образование эвтектик. Так, частицы Fe и Ni с размером 10 нм плавятся при  $\sim 930$  и  $\sim 1180^\circ\text{C}$ , а с размером 5 нм – при  $\sim 350$  и  $\sim 850^\circ\text{C}$  [319]. При размере частиц металлов 1–5 нм сильно повышается растворимость углерода в металлах, а также равновесное парциальное давление самих металлов. Такие металлы, как Fe, Co и Ni, при повышенных температурах способны ограниченно растворять углерод, однако состав и устойчивость растворов, а также транспортные свойства растворов у разных металлов различны. Для сравнения следует добавить, что растворимость углерода в каталитически неактивной Cu ниже растворимости в Fe на 5 порядков, в то время как растворимость углерода в Pd лишь в несколько раз ниже, чем в Fe (при температурах плавления металлов). Образование сплавов в случае бинарных катализаторов может понизить температуру плавления частиц катализатора и увеличить растворимость углерода в металлах.

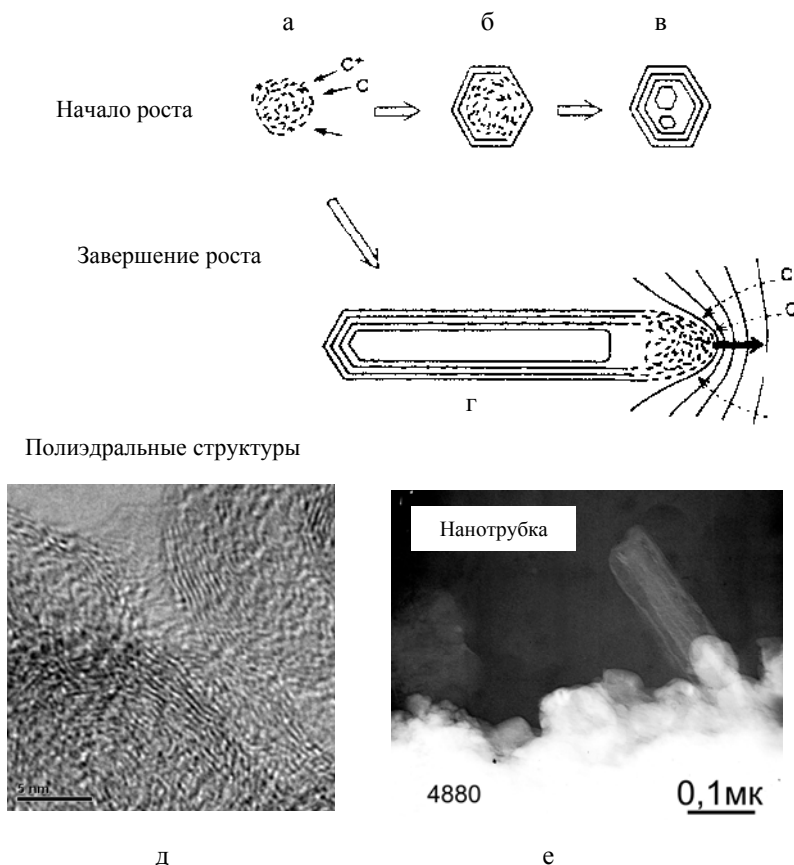
В работе [320] рассмотрен механизм образования УНТ, при котором предполагается, что при росте «леса» на подложке решающий вклад вносит поверхностная диффузия углерода по трубкам и объемная диффузия в частицах катализатора, а также перепад температур, возрастающий по мере удлинения нитевидных частиц. Где бы ни находилась частица катализатора – на растущем кончике или в основании УНТ, – вклад объемной диффузии заметен меньше, чем поверхностной. Однако именно объемная диффузия играет наибольшую роль в формировании той или иной морфологии УНТ. Уменьшение температуры кончиков УНТ приводит к замедлению процесса и затем к его прекращению. Модель предсказывает, что чем выше давление, тем раньше процесс прекратится и тем короче будут трубки.

Предложен механизм [13], при котором на первой стадии частица катализатора покрывается графеновой «шапочкой» (ермолкой), края которой химически связаны с металлом. Новые порции углерода также осаждаются на поверхности металла. Далее вероятен один из трех вариантов. По одному из них «шапочка» продолжает расти, окружает частицу металла и прекращает процесс. По второму – под первоначальным слоем образуется новый, который поднимает первый и позволяет ему превратиться в УНТ. Наконец, в дальнейшем происходит достраивание цилиндрической части УНТ с ее удлинением.

*Механизм образования углеродных нанотрубок без введения катализаторов основан на первоначальном формировании наночастиц углерода с последующим ростом на их основе углеродных нанотрубок [321, 322]. По этому механизму образующиеся полиэдральные*



частицы, включающие пятиугольники, являются ответственными за зарождение углеродных нанотрубок. На рис. 68 приведена схема последовательного роста углеродных нанотрубок в дуговом разряде без введения катализаторов [321, 322].



**Рис. 68.** Механизм роста углеродных нанотрубок без введения катализатора:

а – г – механизм последовательного роста углеродных нанотрубок без введения катализаторов в дуговом разряде [321, 322]; д, е – микрофотографии полиэдральной структуры и углеродной нанотрубки, полученной в бензол-кислород-аргонном пламени без введения катализатора [323]

Гипотеза образования нанотрубок включает первоначальное образование ионов углеродного материала с последующим образованием кластеров за счет коагуляции (см. рис. 68, а). Заключительной стадией

формирования углеродных частиц является образование многослойных наночастиц наподобие матрешки с малым отверстием в центре (см. рис. 68, в). Углеродные кластеры начинают расти на частицах с полиэдральной формой, приведенной на рис. 68 (в, д). На полностью сформировавшихся полиэдральных структурах происходит рост углеродных нанотрубок по типу процесса графитизации за счет ионной бомбардировки и непрерывного осаждения на их поверхности частиц углерода (см. рис. 68, г). Диаметр углеродной нанотрубки соответствует диаметру частицы, на которой она образуется (см. рис. 68, е) [323]. Показано, что межслоевое расстояние в углеродной нанотрубке и в частице, на которой она формируется, примерно одно и то же.

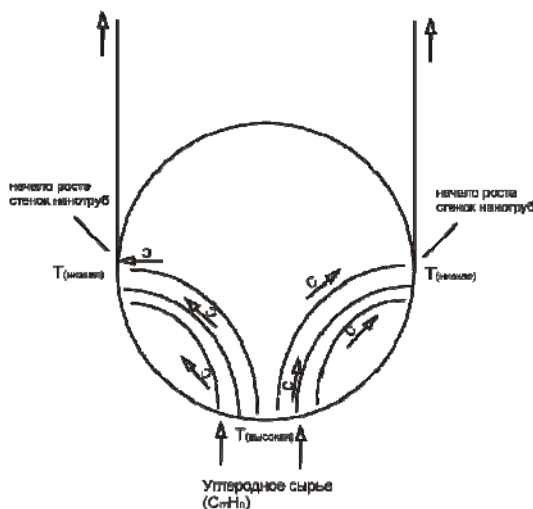
Полиэдральные структуры с наличием углеродных нанотрубок, представленные на рис. 68 (д, е), получены при горении бензол-кислород-аргонного пламени при низком давлении без введения катализатора [323]. Таким образом, рассмотренный механизм [321, 322] может быть применен для объяснения роста углеродных нанотрубок без введения катализаторов в пламени. Структуры в пламени, в стадии образования, претерпевают переход от ПЦАУ к многогранным полиэдральным структурам, содержащим пяти и шестичленные кольца, аналогичные представленным в работе [321, 322]. Дальнейшее взаимодействие углеродных структур с полиэдральными структурами завершает формирование углеродных нанотрубок (рис. 68, е). Диаметр образованной нанотрубки явно соответствует диаметру сажевой частицы, имеет длину 270 нм и диаметр 44 нм [323].

*Механизм образования углеродных нанотрубок с использованием катализаторов* основан на экструзии растворенного углерода в металлической частице катализатора на поверхность катализатора [324, 325]. Основную роль в этом процессе играет температурный градиент, возникающий между внешней поверхностью каталитической частицы и активной точкой ее взаимодействия с подводимым углеводородом. Схематически этот процесс показан на рис. 69 [324-326].

Процесс зарождения и роста углеродных нанотрубок в рассматриваемой модели осуществляется в следующей последовательности. Промежуточные продукты горения в виде углеводородов вступают во взаимодействие с каталитической частицей и насыщают ее углеродом. После выделения углерода в горячей точке каталитической частицы сразу же происходит его перемещение на более холодную внешнюю поверхность в направлении градиента температуры (см. рис. 69, показано стрелками). Наличие в нижней части частицы горячих, а в верхней части холодных зон, создающих температурный градиент, имеет существенное значение для зарождения и роста нанотрубок по двум причинам [324, 325]. Во-первых, градиент температуры создает



тепловой поток, обеспечивающий перемещение атомов углерода от горячей зоны к холодной. Во-вторых, в более холодной области требуется меньшая концентрация углерода для возникновения насыщения и последующего его осаждения на поверхность частицы. Эти два обстоятельства приводят к выводу, что горячая область каталитической частицы должна оставаться свободной для постоянного выделения углерода из углеводородов и последующего его диффузионного перемещения в холодную область для непрерывного роста углеродной нанотрубки. Таким образом, каталитическая частица обеспечивает разложение углеводородов с выделением атомов углерода, перемещение атомов углерода на поверхность частицы, свертывание и замыкание графитового слоя в виде углеродной нанотрубки.



**Рис. 69.** Градиент температуры, возникающий в каталитической наночастице, как основная движущая сила зарождения и роста углеродной нанотрубки [324, 325]

Как правило, на конце растущей нанотрубки находится наночастица металла. Частица металла может находиться либо на вершине нанотрубки – «вершинная модель роста» и двигаться вместе с ней, либо у основания – «модель роста от основания», с которой происходит рост нанотрубки. Перечисленные модели роста представлены на рис. 70 [324-326]. Диаметр формирующейся нанотрубки, соответствует диаметру каталитической частицы, на базе которой она растет. Отличие в механизмах роста нанотрубок при различном расположении



частицы катализатора не существенно. Основу механизма роста часто определяет процесс движения углерода в активной каталитической частице.

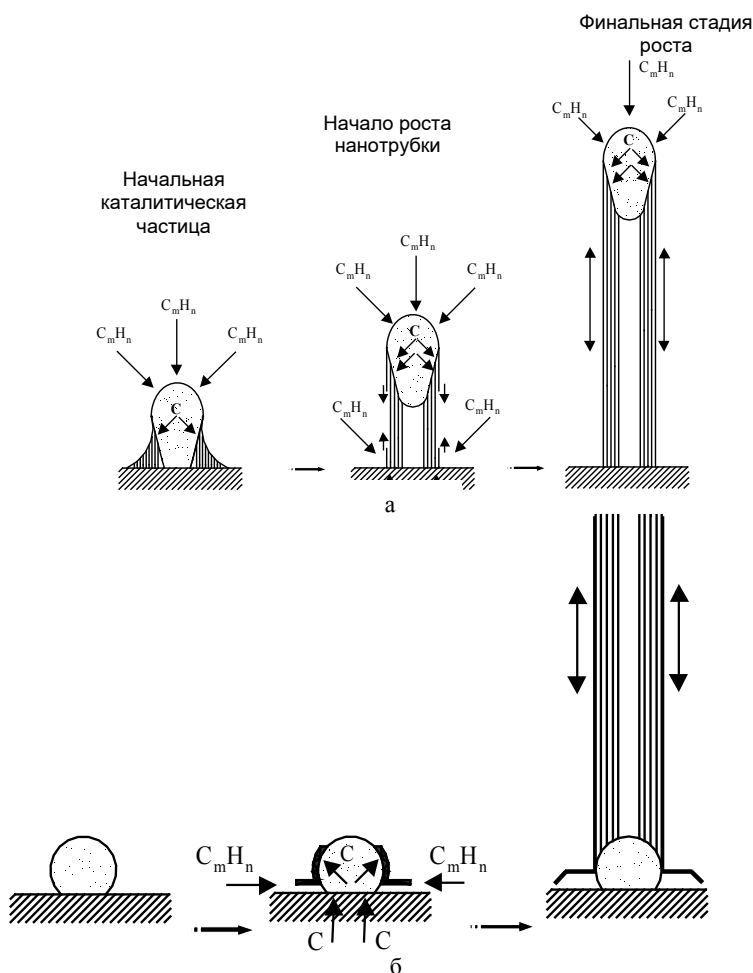
На рис. 70 (а) приведена «вершинная модель роста» на основании работ [326-328]. В качестве начального шага в данной модели является формирование каталитической частицы (грушевидной) при взаимодействии каталитической поверхности с продуктами горения. Атомы углерода диффундируют на поверхность частицы в нижней части, где происходит первоначальное зарождение нанотрубки. В последующем при отложении в нижней части грушевидной частицы углерода и его графитизации в форме нанотрубки происходит отрыв каталитической частицы от поверхности и ее подъем растущей углеродной нанотрубкой. При этом не происходит отложение углерода в нижней вершинной части частицы, отвечающей за полое строение нанотрубки.

В отличие от «вершинной модели роста» нанотрубок, в «модели роста от основания», приведенной на рис. 70 (б), каталитическая частица остается прикрепленной к каталитической подложке [326-328]. В случае каталитической подложки в виде проволоочки (например, нихромовая проволочка), вводимой в пламя, процесс начинается с зарождения каталитической частицы, на которую в пламени воздействует поток углеводородов. Атомы углерода диффундируют в верхнюю часть частицы, оставляя открытой ее вершину, отвечающую за полое строение углеродной нанотрубки. Диффундирующий на поверхность частицы углерод графитизируется в виде нанотрубки, которая растет вверх от частицы, остающейся закрепленной на поверхности подложки. В процессе непрерывного роста нанотрубки каталитические частицы могут отделяться от подложки, но рост нанотрубки может продолжаться. Экспериментально установлено [324-328], что образование углеродных нанотрубок по «вершинной модели роста» и «модели роста от основания» может происходить одновременно или последовательно.

Размеры углеродных нанотрубок определяются размерами каталитических частиц, а темп их роста – скоростью диффузии углерода к поверхности каталитической частицы. Активные частицы могут формироваться при растворении углерода в поверхностном слое металла-катализатора с последующим извлечением частиц определенной формы и размера. В процессе роста каталитическая частица также может менять свои размеры и форму. Таким образом, даже идеально подготовленные каталитические частицы не всегда могут гарантировать стабильный выход желаемых углеродных нанотрубок, так как на процесс образования нанотрубок существенное влияние оказывает также температура и химические условия, возникающие в процессе



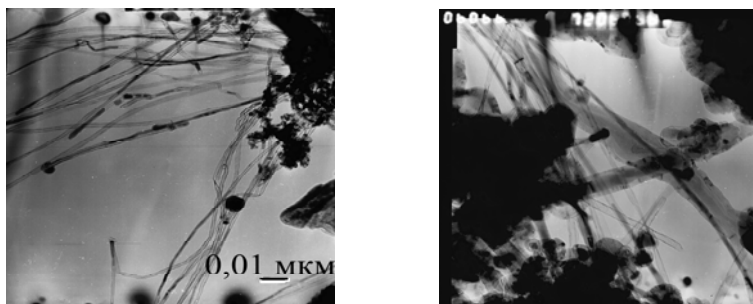
синтеза [324-328]. Определить, по какому механизму идет процесс роста углеродных нанотрубок, можно по микрофотографиям, показывающим расположение частиц катализатора в углеродной нанотрубке. Наличие частиц катализатора на конце нанотрубок, показанных на рис. 71 [329], говорит о преимущественной «вершинной модели роста» углеродных нанотрубок в пропан-кислородном пламени на встречных струях.



**Рис. 70.** Модели роста углеродных нанотрубок в пламени углеводородов: а – «вершинная модель роста», б – «модель роста от основания» [326-328]

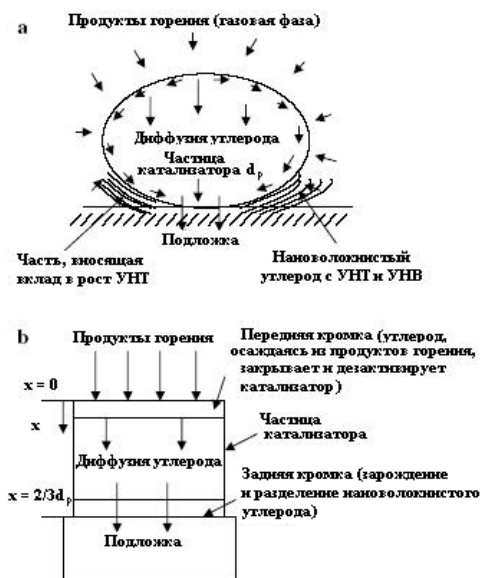






**Рис. 71.** Микрофотография образцов УНТ, полученных в противоточном пропан-кислородном пламени при атмосферном давлении (катализатор – нихромовая проволока) [329]

Детальная модель механизма зарождения и роста углеродных нанотрубок, схема которого приведена на рис. 72, рассмотрена в работе [316].



**Рис. 72.** Принципиальная схема процесса образования УНТ (а) и модель роста УНТ (б) [316]



Образующиеся в процессе горения промежуточные углеводородные соединения при соприкосновении с каталитической частицей окисляются с выделением атомов углерода, насыщающих частицу катализатора, с последующим выделением углерода на подложке в виде нанотрубок или нановолокон (см. рис. 72). Другая часть атомов углерода переходит в сажевые частицы, которые осаждаются на поверхности каталитической частицы, инкапсулируя ее и дезактивируя.

В данной модели в качестве характерного размера выбрана величина, равная  $2/3d_p$ , где  $d_p$  обозначает средний диаметр частиц катализатора и характеризует среднюю длину диффузии атомов углерода [330, 331]. Граничные условия на поверхности взаимодействия газообразных продуктов горения с частицей катализатора при  $x = 0$  (передняя кромка, см. рис. 72 б), определяющая процесс окисления и диффузии атомов углерода в каталитическую частицу, записывается следующим соотношением [316]:

$$dn_c / dt = (r_{\text{dep}} - r_{\text{ox}}) - r_{\text{diff}} - r_{\text{encap}}, \quad (1)$$

где  $r_{\text{dep}}$  характеризует скорость выделения и осаждения углерода при взаимодействии с частицей катализатора продуктов горения,  $r_{\text{ox}}$  – скорость окисления углеродного слоя,  $r_{\text{diff}}$  – объемная скорость диффузии углерода в металл,  $r_{\text{encap}}$  – скорость дезактивации каталитической частицы.

Граничные условия на поверхности взаимодействия подложки и каталитической частицы при  $x = 2/3d_p$  (задняя кромка, см. рис. 72 б), определяющей процесс роста нанотрубок, записываются следующим соотношением:

$$dn_c / dt = r_{\text{diff}} - r_{\text{nucl}} - r_{\text{growt}}, \quad (2)$$

где  $r_{\text{diff}}$  – скорость диффузии углерода на поверхность подложки из каталитической частицы,  $r_{\text{nucl}}$ ,  $r_{\text{growt}}$  – скорость зарождения и роста углеродных нановолокон, соответственно, на границе раздела подложки и частицы.

Используя граничные условия (1) и (2), нестационарное состояние диффузии углерода через металлический катализатор запишется в следующем виде:

$$\partial n_c / \partial t = D_s (\partial^2 n_c / \partial x^2), \quad (3)$$



где  $D_s$  – коэффициент диффузии углерода через металлический катализатор. Необходимо принять начальное условие  $n_{c|x=2/3dp} = 0$  при  $t = 0$  для всех значений  $x$ . Скорость выделения и осаждения углерода  $r_{\text{dep}}$  при взаимодействии с частицей катализатора зависит от скорости поступления продуктов горения.

Значение  $(r_{\text{dep}} - r_{\text{ox}})$  в формуле (1) зависит от температуры процесса и определяется скоростью выделения и осаждения углерода при взаимодействии с частицей катализатора продуктов горения и скоростью окисления углерода [332, 333]. Скорость окисления пропорциональна величине  $R_i = NP/(2\pi MRT_g)^{0.5}$ , где  $N$  – число Авогадро,  $P$  – парциальное давление газовых составляющих, обеспечивающих выделение углерода на поверхности,  $M$  – молекулярная масса газофазных составляющих,  $R$  – газовая постоянная,  $T_g$  – температура процесса. Скорость десорбции  $n_s/\tau$ , где  $n_s$  – поверхностная плотность атомов углерода на частице катализатора за время  $\tau = \nu^{-1} \exp(E_a/kT)$  ( $\nu$  – константа, характеризующая условия отложения углерода на поверхности,  $E_a$  – энергия адсорбции углерода,  $k$  – постоянная Больцмана). С учетом изложенного уравнения (1) примет вид при  $x = 0$ :

$$dn_c / dt = dn_s / dt = (R_i - n_s / \tau) - r_{\text{diff}} - r_{\text{encap}}. \quad (4)$$

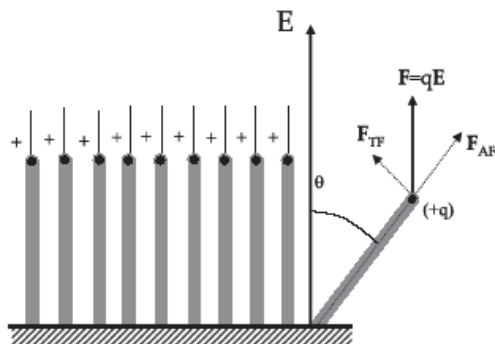
Число атомов углерода, осаждающихся на поверхности каталитической частицы и приводящих к ее дезактивации, определяется скоростью осаждения атомов углерода на поверхность катализатора  $r_{\text{encap}} = k_{\text{encap}} n_s^n$  [331, 334] ( $k_{\text{encap}}$  – константа инкапсуляции поверхности катализатора атомами углерода,  $n_s$  – поверхностная плотность).

Рассмотренная модель зарождения и роста углеродных нанотрубок сформулирована на основе следующих допущений:

- сложная смесь продуктов горения служит источником углерода;
- зарождения наноструктур начинается с увеличения поверхностной плотности углерода на каталитической частице;
- диффузия углерода через каталитическую частицу обеспечивается концентрационным градиентом.

*Механизм влияния электрического поля на формирование углеродных нанотрубок.* Воздействием электрического поля на пламя можно получать выровненные в вертикальном направлении углеродные нанотрубки [32, 35, 314]. Механизм выравнивания УНТ можно представить в следующем виде, рис. 73 [314].





**Рис. 73.** Вертикальное выравнивание углеродных нанотрубок в присутствии электрического поля [32, 314]

Все нанотрубки в пламени при высокой температуре являются проводниками, независимо от характера начальной проводимости – металлической или полупроводниковой. Так как образование одиночной нанотрубки на каталитической частице происходит при воздействии электрического поля с напряженностью  $E$ , то на конце нанотрубки, в результате поляризационного эффекта, индуцируется заряд  $q = \sigma L^2$  (где  $L$  – длина нанотрубки), который концентрируется на конце. В результате взаимодействия заряда трубки и электрического поля возникает сила  $F = qE$ , которая раскладывается на две составляющие: сила  $F_{TF}$  – стремится повернуть трубку к вертикальной оси, сила  $F_{AF}$  – направлена вдоль оси трубки и стремится вытянуть ее в длину (см. рис. 73). Взаимодействие двух перпендикулярно направленных сил стабилизирует нанотрубку в выпрямленном состоянии, так как под действием тепловых полей трубка начинает колебаться и рост может происходить в разных направлениях при отсутствии электрического поля.

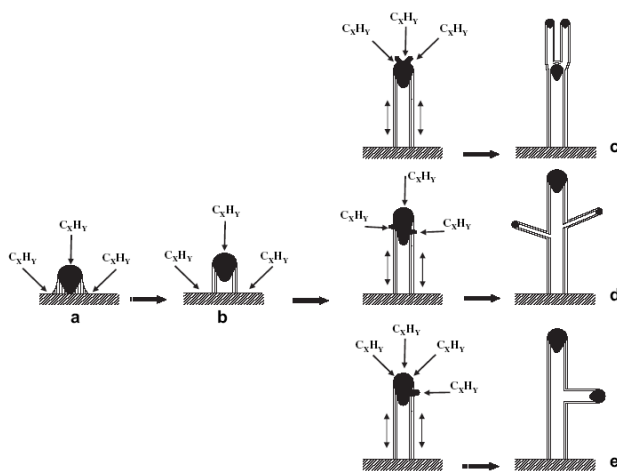
Аналогичный эффект наблюдается и при росте нанотрубок на матрице, показанный на рис. 73. При этом индуцированный заряд на нанотрубках определяется величиной  $q = \sigma D^2$  (где  $D$  расстояние между нанотрубками). В этом случае, к уже рассмотренным силам, действующим при росте одиночной нанотрубки на частице катализатора, прибавляется сила взаимного отталкивания нанотрубок с зарядами одного знака. Сила взаимного отталкивания выравнивает растущие нанотрубки в вертикальном направлении и не дает им переплетаться, слипаться с образованием жгутов [32, 35, 314].

Электрическое поле может быть использовано для регулирования и контроля скорости роста УНТ, для получения прямых нанотрубок, а также для структурного модифицирования УНТ. На рис. 74 пред-



ставлен возможный механизм ветвления нанотрубки с использованием электрического поля [314].

Формирование и рост УНТ может происходить по двум основным моделям: «рост от основания» или «вершинная модель роста» (см. рис. 74, а, b). Как показывает анализ микрофотографий УНТ, преимущественным механизмом роста нанотрубок в пламени является «вершинная модель роста», так как довольно часто частицы катализатора присутствуют на конце нанотрубок [35, 314]. В этом случае при наложении электрического поля на вершине нанотрубки наблюдается наибольшая концентрация электрического заряда и возникает сильное взаимодействие с электрическим полем отрицательной полярности, которое может привести к отрыву капелек от частицы катализатора [335]. Этому явлению способствует дополнительный разогрев и плавление каталитической частицы за счет прохождения через нее электрического тока и интенсивной ионной бомбардировки, вызванной сильным электрическим полем, действующим на конце трубки. Плавлению частиц катализатора благоприятствуют также высокая температура пламени, образование эвтектик с низкой температурой плавления и значительное снижение температуры плавления частиц катализатора при уменьшении их наноразмера [336, 337].



**Рис. 74.** Схематическое изображение механизма ветвления нанотрубки при воздействии электрического поля: а, b – начальный рост УНТ на каталитической частице от подложки; (с – е) – отрыв от каталитической частицы капле катализатора с последующим ростом и формированием структур в виде Y-ветвления (с), мультиветвления (d) и T-разветвления (е) [35, 314]

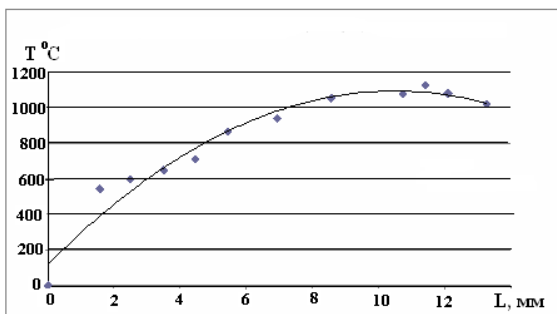


Можно предположить, что разрыв каталитических частиц, находящихся в жидкообразной форме, происходит в результате действия сильных электростатических сил, возникающих на верхушке нанотрубки при высоком приложенном напряжении [314, 335]. В этом случае новые каталитические частицы образуются по краям существующей каталитической частицы в местах наибольшей ионной бомбардировки, приводящей к расщеплению графенового слоя. При этом прорастание каталитических капелек происходит через образованные отверстия в графеновом слое [35, 314]. Появление каталитических капелек с боковых поверхностей и на вершине каталитических частиц может формировать новые каталитические участки для Y-ветвления, T-ветвления и мультиветвления УНТ, как показано на рис. 74 (с – е), соответственно.

## 6.9 Образование в пламени слоистых графеновых пленок

Получение графеновых слоев в пламени имеет свое преимущество по сравнению с другими методами: масштабность, непрерывность производства и возможность обеспечивать рост на большой поверхности [338]. В работах по синтезу графена в пламени на подложках из меди и никеля показано, что наряду с графеном на подложках образуется аморфный углерод [339]. Поэтому получение графена в пламени без примесей имеет первостепенное значение [338].

Исследование процесса образования слоистых графеновых пленок проводили при атмосферном давлении в противопоточном диффузионном пламени в горелке на встречных струях при горении пропан-кислородной смеси (расход пропана –  $130 \text{ см}^3/\text{мин}$ , расход кислорода –  $2680 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). В качестве подложек применялись пластинки из меди и никеля. Температурный профиль по высоте пропан-кислородного пламени представлен на рис. 75.



**Рис. 75.** Температурный профиль по высоте средней части пропан-кислородного пламени



Максимальная температура находилась в верхней части пламени со стороны подачи кислорода на высоте 11,41 мм и достигала значения 1120 °С. Высота светящейся части пламени на встречных струях составляла 1,35 см.

Горелка на встречных струях, обладая рядом преимуществ по сравнению с обычной горелкой, требует более тщательной отработки режимов горения, так как в ней используется газовая система с раздельной подачей ее составляющих. Варьируя параметрами и составом газового потока в противоточной горелке, можно получать реакционные зоны с достаточно высоким выходом требуемого продукта. Поэтому вопрос получения стабильного пламени достаточно важен для данного вида горелок. Надо отметить, что температура, скорость газов и состав смеси тесно связаны друг с другом. Изменение одного из параметров приводит к изменению всех остальных. Однако существует диапазон режима горения, в пределах которого условия в пламени стабильны. При данном режиме есть возможность менять условия синтеза, не меняя параметров горелки.

Подложки (размер 30x10 мм) из никеля или меди помещались в пламя в определенную температурную зону с помощью механизма точной подачи, а совмещение по высоте с термопарой контролировалось катетометром (рис. 76).



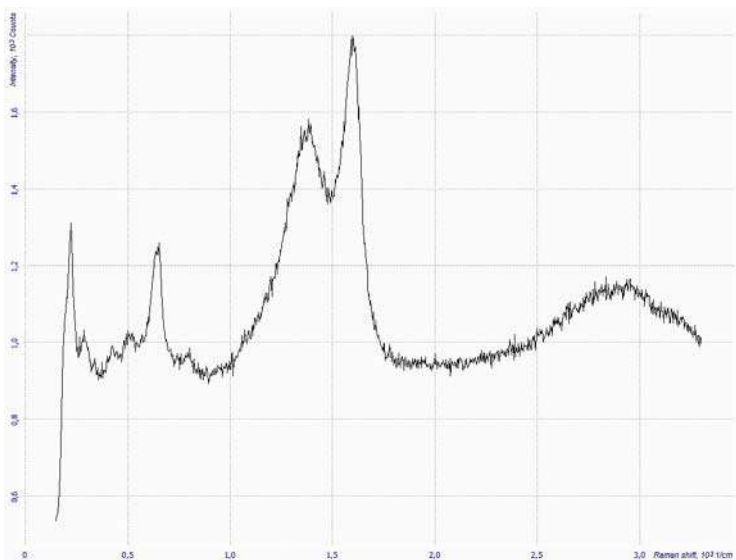
**Рис. 76.** Фото горелки при снятии пробы в разных температурных зонах пламени

Полученные образцы исследовались с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопия). Раман-спектроскопия позволяет установить наличие слоистых графеновых пленок, а также оценить качество получаемого графенового слоя.



Как известно, в типичном спектре графена присутствует три пика: 1-й пик D при  $1351\text{ см}^{-1}$ , 2-й пик G при  $1580\text{ см}^{-1}$  и 3 пик 2D при  $2700\text{ см}^{-1}$ . Соотношение между интенсивностью G пика (IG) и 2D пика (I2D) дает оценку числа слоев. Для моно- и двухслойного графена это соотношение меньше единицы.

Анализ полученных Раман-спектров позволил сделать следующие выводы. Установлено, что наиболее предпочтительным для синтеза графеновых слоев является температурный диапазон  $850\text{--}950^\circ\text{C}$ . Образование слоистых графеновых пленок на никелевой подложке происходит более выражено, чем на медной подложке. Однако для медной подложки требуется меньшее время экспозиции, чем для никелевой подложки. При экспозиции в 3 минуты на медной подложке появляются пики ( $1365, 1597, 2780\text{ см}^{-1}$ , рис. 77), которые можно отнести к слоистым графеновым пленкам.



**Рис. 77.** Раман-спектр образца сажевой структуры на медной подложке при  $T=950^\circ\text{C}$  и 3-минутной экспозиции

Однако пик в области  $2780\text{ см}^{-1}$  имеет выраженное полугалло, что более характерно для аморфной структуры. Таким образом, предварительные исследования показали, что на медной подложке в пропан-кислородном пламени тенденция образования графеновых слоев выражена слабо и перекрывается интенсивным образованием





сажевой структуры (рис. 78, а), чего не наблюдается на никелевой подложке (рис. 78, б).

Зона синтеза  
графеновых  
слоев (слой  
сажи)



а

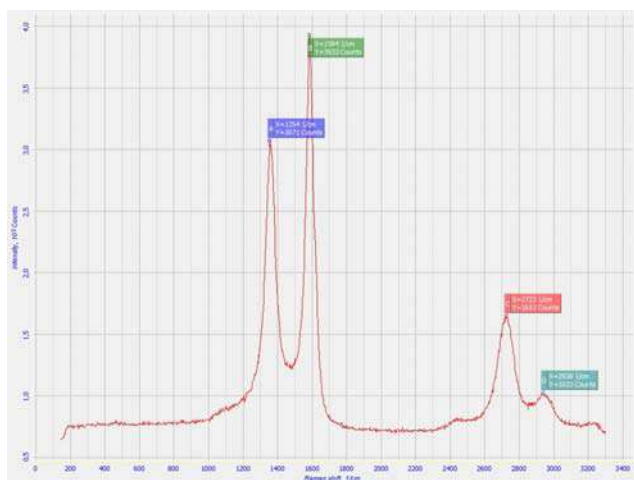


б

Зона синтеза  
графеновых  
слоев

**Рис. 78.** Медная (а) и никелевая (б) подложки с областью образования графеновых слоев

Для образования графеновых слоев на никелевой подложке достаточно время экспозиции в 10 минут в зоне пламени с температурой 950°C. Раман-спектроскопия показала наличие характерных пиков для графеновых слоев: 1354, 1584 и 2723  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 79).



**Рис. 79.** Раман-спектр образца слоистых графеновых пленок на никелевой подложке при  $T=950^\circ\text{C}$  и 10-минутной экспозиции



## Литература

1. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. – Новосибирск: Изд-во катализа СО РАН, 1995. – 518 с.
2. *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие. – М.: Логос, 2006. – 376 с.
3. *Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М.* О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // Журнал физической химии. – 1952. – Т. 26. – № 1. – С. 88 – 95.
4. *Мансуров З.А., Шабанова Т.А.* Синтез и технологии наноструктурированных материалов: курс лекций. – Алматы: Казах университети, 2008. – 204 с.
5. *Елецкий А.В.* Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 172. – № 4. – С. 946-972.
6. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 56–58.
7. *Iijima S., Ichihashi T.* Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature. – 1993. – Vol. 363. – P. 603 – 605.
8. *Bethune D.S., Kiang C.H., DeVries M.S., et. al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // Nature. – 1993. – Vol. 363. – P. 605–606.
9. *Косаковская З.Я., Чернозатонский Л.А., Федоров Е.А.* Нановолоконная углеродная структура // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1992. – Т. 56. – № 1. – С. 26 – 30.
10. *Ebbesen T.W., Ajayan P.M.* Large-scale synthesis of carbon nanotubes // Nature. – 1992. – Vol. 358. – P. 220-223.
11. *Harris P.J.F., Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H.* High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1994. – Vol. 50. – P. 2799–2802.
12. *Seraphin S., Zhou D.* Single-walled nanotubes produced at high yield by mixed catalysts // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 64. – № 16. – P 2087-2088.
13. *Dai H., Rinzler A., Nikolaev P., Thess A., Colbert D., Smalley R.E.* Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide // Chem. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 260. – P. 471–475.
14. *Howard J.B., Chowdhury K.D., Vander Sande J.B.* Carbon shells in flames // Nature. – 1994. – Vol. 370. – P. 603-607.
15. *Duan H.M., McKinnon J.T.* Nanoclusters produced in flames // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98. – № 49. – P. 12815-12818.
16. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. – М.: БИНОМ, 2006. – 293 с.
17. *Елецкий А.В.* Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – № 4. – С. 401-438.
18. *Terrones M.* Science And Technology Of The Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes // Annual Rev. Mater. Res. – 2003. – Vol. 33. – P. 419–501.
19. *Liu J., Rinzler A.G., Dai H.* Fullerene pipes // Science. – 1998. – Vol. 280. – P. 1253.



20. Thess A. et al. // *Science*. – 1996. – Vol. 273. – P. 483.
21. Cowley J. Met al. // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 265. – P. 379.
22. Peng L.-M. et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85. – P. 3249.
23. Wang N. et al. // *Nature*. – 2000. – Vol. 408. P. 50.
24. Peng H.Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 77. – P. 2831.
25. Qin L.-C. et al. // *Nature*. – 2000. – Vol. 408. – P. 50.
26. Li T.X., Zhang H.G., Wang F.J., Chen Z., Saito K. Synthesis of carbon nanotubes on Ni-alloy and Si-substrates using counterflow methane–air diffusion flames // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2007. Vol. 31. P. – 1849–1856.
27. Bernaerts D. et al., in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives*. Proc. of the Intern. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (Eds. H. Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1995). – P. 551.
28. Zettl A., Cumings J., in *Electronic Properties of Novel Materials – Molecular Nanostructures: XIV Intern. Winterschool / Euroconf.*, Austria, 2000 (AIP Conf. Proc., Vol. 544, Eds H Kuzmany et al.) (Melville, N.Y.: AIP, 2000). – P. 526.
29. Iijima S., Ichihashi T., Ando Y. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth // *Nature*. – 1992. – Vol. 356. – P. 776.
30. Ajayan P.M., Ravikumar V., Charlier J.C. Surface reconstructions and dimensional changes in single-walled carbon NT // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 81, № 7. – P. 1437.
31. Yao Z., Postma H.W.Ch., Balents L., and Dekker C. // *Nature*. – 1999. – Vol. 402. – P. 273.
32. Merchan-Merchan W., Saveliev A.V., Kennedy L.A. High-rate flame synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using electric field control // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – P. 599–608.
33. Dresselhaus M.S, Dresselhaus G., Eklund P.C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. San Diego: Academic Press; 1996.
34. Ebbesen T.W. *Carbon nanotubes: preparation and properties*. 1st ed. Boca Raton: CRC-Press; 1997.
35. Merchan-Merchan W., Saveliev A.V., Kennedy L.A. Flame nanotube synthesis in moderate electric fields: From alignment and growth rate effects to structural variations and branching phenomena // *Carbon*. – 2006. – Vol. 44. – P. 3308–3314.
36. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок // *Inter. Scien. Journ. for Alternative Energy and Ecology*. – 2004. – № 10. – С. 24-40.
37. Avouris P. Carbon nanotube electronics // *Chem. Phys.* – 2002. -Vol. 281. – P. 429-445.
38. Pichler T., Knupfer M., Golden M. S., and Fink J. Localized and delocalized electronic states in SW carbon NT // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80. – № 21. – P. 4729.
39. Bachtold A., Strunk C., Salvetat J. P. Et. al. Aharonov-Bohm oscillations in carbon NT // *Nature*. – 1999. – V. 397. – P. 673.
40. Odom T. W., J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled nanotubes // *Nature*. – 1998. – Vol. 391. – P. 62-64.



41. *Wildoer J. W. G., Venema L. C., Rinzler A. G. et. al.* Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes // *Nature*. – 1998. – V. 391. – P. 59.
42. *Bachtold A., Fuhrer M. S., Plyasunov S. et. al.* Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – № 26. – P. 6082-6085.
43. *Biro L. P., Lambin P.* Scanning Tunneling Microscopy of Carbon Nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ. – 2004. – V. 9. – P. 415-426.
44. *Resasco D. E., Hezaza J. E.* Structural characterization of single-walled carbon nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ. – 2004. – V. 10. – P. 125-147.
45. *Yorikawa H., Muramatsu S.* // *Phys. Rev. B.* – 1994 Vol. 50. – P. 12203.
46. *Odom T.W. et al. J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. – 104. – P. 2794.
47. *Xie R.H., Rao Q.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 313. – P. 211.
48. *Xie R.H.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 310. – P. 379.
49. *Jiang J., Dong J., Wan X., Xing D.* // *J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys.* – 1998. – Vol. 31. – P. 3079.
50. *Vivien L., Anglaret E., Riehl D. et. al.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 307. – P. 317.
51. *Mishra S.R., Rawat H.S., Mehendale S.C. et. al.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 317. – P. 510.
52. *Sun X., Yu R.Q., Xu G.Q. et. al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 78. – P. 3632.
53. *Chen P., Wu X., Sun X. et. al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 82. – P. 2548.
54. *Kasumov A.Yu., Deblock R., Kociak M. et. al.* Supercurrents through single-walled carbon nanotubes // *Science*. – 1999. – V. 284. – P. 1508.
55. *Morpurgo A. F., Kong J., Marcus C., Dai H.* Gate-controlled superconducting proximity effect in carbon nanotubes // *Science*. – 1999. V. 286. – P. 263-265.
56. *Kociak M., Kasumov A. Yu., Gueron S., B. et. al.* Superconductivity in ropes of single-walled nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 86. – № 11. – P. 2416-2419.
57. *Tung Z. K., Zhang L., Wang N., et. al.* Superconductivity in 4 Angstrom single-walled carbon nanotubes // *Science*. – 2001. – V. 292. – P. 2462-2465.
58. *Benedict L. X., Crespi V. H., Louie S. G., Cohen M. L.* Static conductivity and superconductivity of carbon nanotubes: relations between tubes and sheets // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52. – № 20. – P. 14935-14940.
59. *Ajiki H., Ando T.* Carbon nanotubes as quantum wires on cylinder Surface // *Solid State Commun.* – 1997. – V. 102. – № 2-3. – P. 135-142.
60. *Berber S., Kwon Y.-K., Tománek D.* Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – P. 4613-4616.
61. *Yakobson B. I., Bzabec C. J., Bernholc J.* Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 76. – № 14. – P. 345.
62. *Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M.* Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature*. – 1996. – V. 381. – P. 678–680.



63. *Falvo M. R., Taylor R. M., Helser A. et. al.* Nanometer-scale rolling and sliding of carbon NT // *Nature*. – 1999. – V. 397. – P. 236.
64. *Falvo M. R., Clary G. J., Taylor R. M. et. al.* Bending and buckling of carbon NT under large strain // *Nature*. – 1997. – V. 389. – P. 582.
65. *Walters D. A., Ericson L. M., Casavant M. J. et. al.* Elastic strain of freely suspended SW carbon NT // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – № 25. – P. 3803.
66. *G. van Lier, C. van Alsenoy, V. van Doren, Geerlings P.* Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. V. 326. – № 1-2. – P. 181-185.
67. *Ru C.Q.* Elastic Models for Carbon Nanotubes, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ. – 2004. – V. 2. – P. 731-744.
68. *Tombler T.W., Zhou C., Alexseyev L. et. al.* Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation // *Nature*. – 2000. – V. 405. – P. 769.
69. *Service R.F.* // *Science*. – 1998. – V. 281. – P. 940.
70. *Smalley R.E., Yakobson B.I.* // *Solid State Commun.* – 1998. – V.107. – P. 597.
71. *Terrones M., Hsu, W.K., Kroto H.W., Walton D.R.M.* // In *Topics on Current Chemistry. Fullerenes and Related Structures*. Springer-Verlag, New York. – 1999. – V. 199. – P. 189.
72. *Subramoney S.* // *Adv. Mater.* -1998. – V. 10.- P.1157.
73. *Ajayan P.M.* *Chem. Rev.* – 1999. – V. 99. – P. 1787.
74. *Edelman F.T.* // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1999. – V. 38. – P. 1381.
75. *Kuzumaki T., Ito K., Ichinose H.* // *Bull. Ceramic Soc. Jpn.* – 1998. – V. 33. – P. 438.
76. *Li W.Z., Liang C.H., Qiu J.S., et. al.* Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – № 5. – P. 791–794.
77. *Dillon A.C., Heben M.J.* Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future // *Appl. Phys. A*. – 2001. – Vol. 72. – № 2. – P. 133–142.
78. *Wood J.R., Zhao Q., Frogley M.D., et al.* Carbon nanotubes: From molecular to macroscopic sensors // *Phys. Rev. B*. – 2000. – Vol. 62. – № 11. – P. 7571–7575.
79. *Thostenson E.T., Ren Z.F., Chou T.W.* Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review // *Compos. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 61. – № 13. – P. 1899–1912.
80. *Salvetat J.-P., Bonard J.-M., Thomson N.H., et. al.* // *Appl. Phys., A*. – 1999. – V. 69. – P. 255. 15. Ruoff R.S., Lorents D.C. // *Carbon*. – 1995. – V. 33. – P. 925.
81. *Schonenberger C., Forro L.* // *Phys. Web.-Phys.World Magazine*. – 2000. – V. 13. – № 6. – P. 1.
82. *Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.* // *Science*. – 1997. – V. 277. – P. 1971.
83. *Sinnott S.B., Shenderova O.A., White C.T., Brenner D.W.* // *Carbon*. – 1998. – V. 36. – P. 1.



84. *Seife C.* // *Mater. Today.* – 1999. – V. 2. – P. 25.
85. *Bernholc J., Brabes C., Nadelli M., et. al.* // *Appl. Phys. A.* – 1998. – V. 67. – P. 39.
86. *Chesnokov S.A., Nalimova V.A., Rinzler A.G., et. al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 82. – P. 343.
87. *Calvert P.* // *Nature.* – 1999. – V. 399. – P. 210.
88. *Schadler L.S., Giannaris S.C., Ajayan P.M.* // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 73. – P. 3842.
89. *Lourie O., Wagner H.D.* // *J. Mater. Res.* – 1998. – V. 13. – P. 2418
90. *Lourie O., Cox D.M., Wagner H.D.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 81. – P. 1638.
91. *Dagani R.* // *Chem. Eng. News.* – 1999. – V. 77, № 23. – P. 25-34.
92. *Sandler J., Shaffer M.S.P., Prasse T. et. al.* // *Polymer.* – 1999. – V. 40. – P. 5967.
93. *Grimes C.A., Mungle C., Kouzoudis D. et. al.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 319. – P. 460.
94. *Xu C.L., Wei B.Q., Ma R.Z. et. al.* // *Carbon.* – 1999. – V. 37. – P. 855.
95. *Kuzumaki T., Ujile O., Ichinose H., Ito K.* // *Adv. Eng. Mater.* – 2000. – V. 2. – P. 416.
96. *Baughman R.H., Cui C., Zakhidov A.A. et. al.* // *Science.* – 1999. – V. 284. – P. 1340.
97. *Baughman R.H., Cui C., Zakhidov A.A. et. al.* // The 13<sup>th</sup> Inter. Winterscholl on electronic Properties of Novel Materials. Science and Technology of Molecular Nanostructures. Kirchberg, Austria. – 1999. – P. 17.
98. *Saito S.* Carbon nanotubes for next-generation electronic devices // *Science.* – 1997. – V. 278. – P. 77-78.
99. *Dresselhaus M.* // *Phys. World.* – 1996. – P. 16.
100. *Kouvenhoven L.* // *Science.* – 1997. – V. 275. – P. 1896.
101. *Roth S., Burghard M., Leising G.* // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 1998. – V. 3. – P. 209.
102. *Dekker C.* // *Phys. Today.* – 1999. – V. 52. – P. 22.
103. *Bockrath M., Cobden D.H., McEuen P.L. et. al.* // *Science.* – 1997. – V. 275. – P. 1922.
104. *Tans S.J., Devoret M.H., Dai H. et. al.* *Nature (London).* – 1997. – V. 386. – P. 474.
105. *Frank S., Poncharal P., Wang Z.L., de Heer W.A.* // *Science.* – 1998. – V. 280. – P. 1744.
106. *Charlier J.-C., Issi J.-P.* // *Appl. Phys. A.* – 1998. – V. 67. – P. 79.
107. *Han J., Anantram M.P., Jaffe R.Z. et. al.* // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – P. 14983.
108. *Antonov R.D., Johnson A.T.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83. – P. 3274.
109. *Yao Z., Postma H.W.Ch., Balents L., Dekker C.* Carbon nanotube intramolecular junctions // *Nature (London).* – 1999. V. 402. – P. 273-276.
110. *Tans S.J., Verschueren A.R.M., Dekker C.* Room temperature transistor based on a single carbon nanotubes // *Nature (London).* – 1998. V. 393. – P. 49-51.
111. *Roschier L., Penttila J., Martin M., et. al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 75. – P. 728.



112. Dai H., Kong J., Zhou C., et. al. // J. Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103. – P. 11246.
113. Lefebvre J., Antonov R.D., Radosavljevic M., et. al. // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 1745.
114. Nishijima H., Akita S., Nakayama Y. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – V. 38, Pt. 1, 12B. – P. 7247.
115. Hertel T., Martel R., Avouris P. // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – P. 910.
116. Normille D. // Science. – 1998. – V. 281. – P. 632.
117. Temple D. // Mater. Sci. Eng. Rep. – 1999. – V. 24. – № 5. – P. 185.
118. Chen Y., Patel S., Ye Y., Shaw D.T., Guo L. // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 73. – P. 2119.
119. Obrazisov A.N., Volkov A.P., Pavlovsky I. // Diam. Relat. Mater. – 2000. – V. 9. P. – 1190.
120. Nesper R., Muhr H.-J. // Chimia. – 1998. – V. 52, № 10. – P. 571.
121. Ago H., Cacialli F., Petritsch K., et. al. // Synth. Met. – 1999. – V. 103. – P. 2494.
122. Gulyaev Y.V. et. al. // Sci. Technol., B. – 1997. – V. 15. – P. 422.
123. Chernozatonskii L.A., et. al. // Phys. Chem. Lett. – 1995. – V. 233. P. – 63.
124. de Hee W.A. et. al. // Science. – 1995. – V. 270. – P. 1179.
125. Bonard J.M. et. al. // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 73. – P. 918.
126. Wang Q.H., Corrigan T.D., Chang R.P.H. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 70. – P. 3308.
127. Schlessler R., et. al. // Diam.Relat.Mater. – 2000. – V. 9. – P. 1201.
128. Collins P.G., Zettl A. // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 69. – P. 1969.
129. Rillizler A.G., et. al. // Science. – 1995. – V. 269. – P. 1550.
130. Schonenberger C., Forro L. // Phys. Web-Phys. World Magazine. – 2000. – V. 13, № 6. – P. 1.
131. Bonard J.-M. et. al. // Appl. Phys. A. – 1999. – V. 69. – P. 245.
132. Kim J.M., et. al. // Diam.Relat.Mater. – 2000. – V. 9. – P. 1184.
133. Zhirnov V. V. et. al. // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1996. – V. 14. – P. 2034.
134. Tomblor T.W. et. al. // Nature (London). – 2000. – V. 405. – P. 769.
135. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 10. – С. 934-973.
136. Kwon Y.-K., Tomanek O., Iijima S. // Phys. Rev. Lett.- 1999. – V. 82. – P. 1470.
137. Rueckes T., et. al. // Science. – 2000. – V. 289. – P. 94.
138. Sumanasekera G.U. et. al. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85. – P. 1096.
139. Kong J. et. al. // Science. – 2000. – V. 287. – P. 622.
140. Wood J.R., Wagnez H.H. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76. – P. 2883.
141. Guo Z., Sadler P.J., Tsang S.C. // Adv. Mater. – 1998. – V.10. – P. 701.
142. Balavoine F. et. al. // Angev. Chem., Int. Ed. Engl. – 1999. V. 38. – P. 1912.
143. Kim P., Lieber C. M. Nanotube nanotweezers // Science. – 1999. – V. 268. – P. 2148-2150.



144. Dai H. et. al. // Nature (London). – 1996. – V. 384. – P. 147.
145. Harrison J.A. et. al. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V. 101. – P. 9682.
146. Wong S.S. et. al. // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 73. – P. 3465.
147. Xie R.H. // Chem. Phys. Lett. – 1999. – V. 310. – P. 379.
148. Margulis V., Sizikova T. // Physica B. – 1998. – V. 245. – P. 173.
149. Wan J., Dong J., Xing D. // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58. – P. 6756.
150. Jiang J., Dong J., Wan X., Xing D. // J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys. – 1998. – V. 31. – P. 3079.
151. Endo M. et. al. // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 183.
152. Zhao J. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85. – P. 1706.
153. Fraekowiak E. et. al. // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 61.
154. Leroux F. et. al. // J. Power Sources. – 1999. – V. 81-82, № 1-2. – P. 317.
155. Gautier S. et. al. // In Proceedings of Electrochemical Society. – 1998. – P.1291.
156. Baughman R.H. // Science. – 2000. – V. 290. – P. 1310.
157. Niu C. et. al. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 70. – P. 1480.
158. Ma R. et. al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1999. – V. 72. – P.2563.
159. Dillon A.C. et. al. // Nature (London). – 1997. – V. 386. – P. 377.
160. Jounner C. et. al. // Nature (London). – 1997. – V. 388. – P. 756.
161. Chambers A. // J. Phys. Chem., B. – 1998. – V. 102. – P. 4253.
162. Chen P. et. al. // Science. – 1999. – V. 285. – P. 91.
163. Cheng H.M. et. al. // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 1649.
164. Liu C. et. al. // Science. – 1999. – V. 286. – P. 1127.
165. Simonyan V., Diep P., Johnson J.K. // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 111. – P. 9778.
166. Ye Y. et. al. // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 74. – P. 2307.
167. Lambin Ph., Meunier V., Henrard L., Lukas A.A. Measuring the helicity of carbon nanotubes // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 1713–1721.
168. Venema L.C. et al. // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – P. 2991.
169. Rao A.M. et al. // Science. – 1997. – V. 275. – P. 187.
170. Liu B. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V. 320. – P. 365.
171. Saito R et al. Phys. Rev. B. – 1998. – V. 57. – P. 4145.
172. Dresselhaus M.S., Jorio A., Hofmann M. et. al. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy // Nano Lett. – 2010. – V. 10. – № 3. – P. 751-758.
173. Bandow S., Rao A.M., Williams K.A., et al. // Phys. Chem. B. – 1997. – V. 101. – P. 8839.
174. Tan P.H., Tang Y., Deng Y.M., et al. // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 75. – P. 1524.
175. Chattopadhyay D., Galeska I., Papadimitrakopoulos F. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125. – P. 3371.
176. Безмельницын В.Н., Домантовский А.Г., Елецкий А.В. и др. Получение однослойных нанотрубок с помощью катализатора на основе Ni/Cr // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – Вып. 4. – С. 630-633.
177. Zhou O., Fleming R. M., Murphy D. W. et. al. // Science. – 1994. – V. 263. – P.- 1744.





178. Frackowiak E., Gautier S., Gaucher H. et. al. // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 61.
179. Saito Y., Yoshikawa T., Bandow S. et. al. // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 1907.
180. Li W., Zhang H., Wang C. et. al. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 70. – P. 2684.
181. Kastner J., Pichler T., Kuzmany H. et. al. // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 221. – P. 53.
182. Hiura H., Ebbesen T. W., Tanigaki K., Takahashi H. // Chem. Phys. Lett. – 1993. – V. 202. – P. 509.
183. Huang P. V., Cavagnat R., Ajayan P. M., Stephan O. // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51. – P. 10048.
184. Bacsá W. S., Ugarte D., Chatelain A., de Heer W. A. // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 15473.
185. Claye A., Rahman S., Fischer J. E. et. al. // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V. 333. – P. 16.
186. Maurin G., Bousquet Ch., Henn F. et. al. // Solid State Ion. – 2000. – V. 136–137. – P. 1295.
187. Zhao X., Ohkohchi M., Shimoyama H., Ando Y. // J. Cryst. Growth. – 1999. – V. 198/199. – P. 934.
188. Bockrath M., Hone J., Zettl A. et. al. // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – P. 10606.
189. Lee R. S., Kim H. J., Fischer J. E. et. al. // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – P. 4526.
190. Baxendale M., Mordkovitch V. Z., Yoshumur S. // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56. – P. 2161.
191. Zeng H., Zhu L., Hao G., Sheng R. Synthesis of various forms of carbon NT by AC ARC discharge // Carbon. – 1998. – V. 36. – № 3. – P. 259-266.
192. Guo T., Nikolaev P., Rinzler A. G., et. al. Self-Assembly of tubular fullerenes // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99. – P. 10694-10701.
193. Thess A., Lee R., Nikolaev P., et. al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes // Science. – 1996. – V. 99. – P. 483–487.
194. Iijima S. // Nature (London). – 1991. – V. 354. – P. 56.
195. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 41-59.
196. Colbert D. T. et al. // Science. – 1994. – V. 266. – P. 1218.
197. Ebbesen T.W. // Ann. Rev. Mater. Sci. – 1994. – V. 24. – P. 235.
198. Ebbesen T.W. // Phys. Today. – 1996. – V. 49. – P. 26.
199. Wang X.K. et al. // Appl. Phys. Lett. – 1993. – V. 62. – P. 1881.
200. Ando Y., Iijima S. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – V. 32. – P. L107.
201. Ajayan P.M., Iijima S. // Nature. – 1992. – V. 358. – P. 23.
202. Bethune D.S. et. al. // Nature (London). – 1993. – V. 363. – P. 605.
203. Journet C. et. al. // Nature (London). – 1997. – V. 388. – P. 756.
204. Lambert J.M. et. al. // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 226. – P. 364.
205. Безмельницкий В.Н., Домантовский А.Г., Елецкий А.В., и др. Получение однослойных нанотрубок с помощью катализатора на основе Ni/Cr // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – Вып. 4. – С. 630-633.



206. Kiang Chin Hwa, Goddard III W.A., Beyers R., Bethune D.S. // Carbon. 1995. – V. 33. – P. 903.
207. Maiti A., Brabes C.J., Bernhols J. // Phys. Rev. B., Condens. Matter. – 1997. – V. 55. – P. R6097.
208. Charlier J.-C., De Vita A., Blase X., Car R. // Science. – 1997. – V. 275. – P. 646.
209. Terrones M., Hsu W.K., Ramos S. et. al. // Fullerene Sci. Technol. – 1998. – V. 787. – P. 787.
210. Lange H., Huczko A., Byszewski P. et. al. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – V. 289. – P. 174.
211. Ando Y. et. al. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – V. 32. – P. L1342.
212. Zhao X. et. al. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1996. – V. 35, Pt. 1. – P. 4451.
213. Zhao X. et. al. // Carbon. – 1997. – V. 35 – P. 775.
214. Wang X.K. et al. // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V. 66. – P. 2430.
215. Yokomichi H. et. al. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – V. 37, Pt. 1. – P. 6492.
216. Qin J.S., Zhou Y., Wang L.N., Tsang S.C. // Carbon. – 1998. – V. 36. – P. 465.
217. Dillon A.C., Parilla P. A. Alleman, J. L. et. al. Controlling SWNT diameters with variation in laser pulse power // Chem. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 316. – P. 13-16.
218. Rode A. V., Gamaly E. G., Luther-Davies B. Formation of cluster-assembled carbon nano-foam by high-repetition-rate laser ablation // Appl. Phys. A. – 2000. – Vol. 70. – P. 135-142.
219. Poretzky A. A., Geohegan D. B., Fan X., Pennycook S. J. Dynamics of single-wall carbon NT synthesis by laser vaporization // Appl. Phys. A. – 2000. – Vol. 70. – P. 153-160.
220. Azepalli S., Nikolaev P., Holmes W., Scott C. Diagnostics of laser-produced plume under carbon NT growth conditions // Appl. Phys. A. – 2000. Vol.70. – P. 125-130.
221. Munoz E., Mabez W. K., Benito A. M., et. al. Single-walled carbon NT produced by CW CO<sub>2</sub>-laser ablation: study of parameters important for their formation // Appl. Phys. A. – 2000. – Vol. 70. – P. 145-151.
222. Journet C., Bernier P. // Appl. Phys. A. – 1998. – Vol. 67. – P. 1.
223. Arepalli S. Laser ablation process for single-walled carbon nanotube production // J. Nanosci. Nanotech. – 2004. – Vol. 4. – № 4. – P. 317-325.
224. Guo T., Nikolaev P., Thess A., et. al. Catalytic growth of SWNT by laser vaporization // Chem. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 243. – P. 49-51.
225. Bower C., Suzuki S., Tanigaki K., Zhou O. // Appl. Phys. A, Mater Sci Prozess. – 1998. – V. 67. – P. 47.
226. Rinzler A.G., Liu J., Nikolaev P. et. al. // Appl. Phys. A, Mater. Sci. Prozess. – 1998. – Vol. 67. – P. 29.
227. Yudasaka M., Komatsu T., Ichihashi T. et. al. // J. Phys. Chem. B. – 1998. – Vol. 102 – P. 4892.
228. Bandow S., Asaka S., Saito Y. et. al. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80. – P. 3779.
229. Kataura H., Kimura A., Ohtsuka Y. et. al. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – V. 37, Pt. 2. – P. L616.



230. Wolfgang K., Ana M., Benito M., Martinez T. // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 1685.
231. Ge. M., Sattler K. // Science. – 1993. – V. 260. – P. 15.
232. Sattler K. // Carbon. – 1995. – V. 33. – P. 915.
233. Wang Z., Zhu F., Wang W., Ruan M. // Phys. Lett. A. – 1998. – V. 242. – P. 261.
234. Jornet C., Bernier P. // Appl. Phys. A., Mater. Sci. Prozess. – 1998. – Vol. 67. – P. 1.
235. Laplaze D. et. al. // Acad. Sci. – 1994. – V. 318. – P. 733.
236. Jornet C. Bernier P. // Appl. Phys. A. – 1998. – V. 67. – P. 1.
237. Jornet C. et. al. // Synth. Met. – 1999. – V. 103. – P. 2488.
238. Endo M., Takeuchi K., Kobori K., et. al. Pyrolytic carbon NT from vapor-grown carbon fibers // Carbon. – 1995. – Vol. 33, № 7. – P. 873-880.
239. Sinnott S. B., Andrews R., Rao A. M., et. al. Model of carbon NT growth through chemical vapor deposition // Chem. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 315. – P. 25-30.
240. Kuwana K., Endo H., Saito K., et. al. Catalyst deactivation in CVD synthesis of carbon nanotubes // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 253–260.
241. Zhang X. B. et al. // Europhys. Lett. – 1994. – V. 27. – P. 141.
242. Ivanov V. et al. // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 223. – P. 329.
243. Amelinckx S. et al. // Science. – 1994. – V. 265. – P. 635.
244. Biro A.L.P et al. // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56. – P. 12490.
245. Weldon D.N., Blau W.J., Zandbergen H.W. // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V. 241. – P. 365.
246. Wang Q.H. et al. // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 72. – P. 2912.
247. Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2. – 1998. – V. 37. – P. L346.
248. Kai J. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. – 2001. – V. 40. – P. 4696.
249. Saito Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2. – 1997. – V. 36. – P. L1340.
250. Stratton R. // Phys. Rev. – 1964. – V. 135. – P. A794.
251. Venema L.C. et al. // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – P. 2991.
252. Collins P.G., Zettl A. // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 55. – P. 9391.
253. Dean K.A. Chalamala B.R. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76. – P. 375.
254. Suzuki S. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76. – P. 4007.
255. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие. – М.: Логос, 2006. – 376 с.
256. Bronikowski M.J., Willis P.A., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: a parametric study // J. Vac. Sci. Technol. – 2001. – Vol. 19. – № 4. – P. 1800–1805.
257. Height M.J., Howard J.B., Tester J.W., Vander Sande J.B. Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 2295–2307.
258. Merchan-Merchan W., Saveliev A., Kennedy L.A., Fridman A. Formation of carbon nanotubes in counter-flow, oxy-methane diffusion flames without catalysts // Chem. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 354. – P. 20–24.



259. *Vander Wal R.* Flame synthesis of substrate-supported metal-catalyzed carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 324. – P. 217-223.
260. *Yuan L., Saito K., Pan C., Williams F.A., et. al.* Nanotubes from methane flames // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 340. – P. 237-241.
261. *Singer J.M., Grumer J.* Carbon formation in very rich hydrocarbon-air flames-I. Studies of chemical content, temperature, ionization and particulate matter // *Proc. Combust. Inst.* – 1959. – Vol. 7. – P. 559-572.
262. *Howard J.B., Chowdhury K.D., VanderSande J.B.* Carbon shells in flames // *Nature.* – 1994. – V. 370. – P. 603.
263. *Vander Wal R.L.* Flame synthesis of substrate-supported metal-catalyzed carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 324. – P. 217-232.
264. *Saveliev A., Merchan-Merchan W., Kennedy L.A.* Metal catalyzed carbon nanostructures in an opposed flow methane oxygen flame // *Combust. Flame.* – 2003. – V. 135. – P. 27-33.
265. *Merchan-Merchan W., Saveliev A.V., Kennedy L., Jimenez W.C.* Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures // *Progress in Energy and Combustion Science.* – 2010. – V. 36. – P. 696-727.
266. *Vander W.R., Hal J.L.* Ferrocene as a precursor reagent for metal-catalyzed carbon nanotubes: competing effects // *Combust. Flame.* – 2002. – Vol. 130. – P. 27-36.
267. *Vander W.R.* Fe-catalyzed single-walled carbon nanotubes synthesis within a flame environment // *Combust. Flame.* – 2002. – Vol. 130. – P. 37-47.
268. *Richter H., Hernadi K., Caudano R., et. al.* Formation of nanotubes in low pressure hydrocarbon flames // *Carbon.* – 1996. – Vol. 34. – P. 427-429.
269. *Lee G., Jueng J., Hwang J.* Formation of Ni-catalyzed multi-walled carbon nanotubes and nanofibers on a substrate using an ethylene inverse diffusion flame // *Combust. Flame.* – 2004. – Vol. 139. – P. 167-175.
270. *Di Stasio S.* Electron microscopy evidence of aggregation under three different size scales for soot nanoparticles in flame // *Carbon.* – 2000. – Vol. 39. – P. 109-118.
271. *Merchan-Merchan W., Saveliev A.V., Kennedy L.A.* Carbon nanostructures in opposed-flow methane oxy-flames // *Combust. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 175. – P. 2217-2236.
272. *Yuan L., Li T., Saito K.* Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames // *Carbon.* – 2003. – Vol. 41. – P. 1889-1896.
273. *Yuan L., Saito K., Hu W., Chen Z.* Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 346. – P. 23-25.
274. *Sung S.L., Tsai S.H., Tseng C.H., Chiang F.K., Liu X.W., Shih H.C.* Well-aligned carbon nitride nanotubes synthesized in anodic alumina by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – P. 197-199.
275. *Petroski J.M., Wang L.Z., Green T.C., El-Sayed M.A.* Kinetically controlled growth and shape formation mechanism of platinum nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 3316-3320.



276. *Xu F., Liu X., Tse S.D.* Synthesis of carbon nanotubes on metal alloy substrates with voltage bias in methane inverse diffusion flames // *Carbon*. – 2006. – V. 44. – P. 570-577.

277. *Vander Wal R., Hall L.J., Berger G.M.* Optimization of flame synthesis for carbon nanotubes using supported catalyst // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – V. 106. – P. 13122-13132.

278. *Wasel W., Kuwana K., Reilly P.T.A., Saito K.* Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs // *Carbon*. 2007. – V. 45. – P. 833-838.

279. *Milne W.I., Teo T.B.K., Amaratunga G.A.J. et al.* Carbon nanotubes as field emissions sources // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 933-943.

280. *Silvestrini M., Merchan-Merchan W.H., Saveliev A., Kennedy L.A.* Fullerene formation in atmospheric pressure opposed flow oxy-flames // *Proc. Combust. Inst.* – 2005. – V. 30. – P. 2545-2552.

281. *Ченчик Д.И., Приходько Н.Г., Шабанова Т.А., Мансуров З.А.* Получение углеродных нанотрубок в пламени горелки на встречных струях // *Горение и плазмохимия*. – 2009. – Т. 7. № 1. – С. 24-30.

282. *Ченчик Д.И., Лесбаев Б.Т., Приходько Н.Г., Мансуров З.А.* Исследования параметров противоточного пламени для выбора условий синтеза углеродных нанотрубок // V Международный симпозиум: Горение и плазмохимия. – Алматы, 2009. – С. 106-108.

283. *Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Lesbaev B.T., Chenchik D.I.* Control of the synthesis of fullerenes and nanotubes in hydrocarbon flames // *First Asian Carbon Conference*. – Delhi, 2009. – P. 9.

284. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.* Science of fullerenes and carbon nanotubes // *San Diego: Academic Press*. – 1996.

285. *Tombler T.W., Zhou C.W., Alexseyev L. et al* Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation // *Nature*. – 2000. – V. 405. – P. 769-772.

286. *Vander Wal R.L., Ticich T.M.* Flame and furnace synthesis of single-walled and multi-walled carbon nanotubes and nanofibers // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – V. 105. – № 42. – P. 10249-56.

287. *Vander Wal R.L., Ticich T.M.* Comparative flame and furnace synthesis of single-walled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 336. – № 1-2. – P. 24-32.

288. *Height M.J., Howard J.B., Tester J.W.* Synthesis of single-walled carbon nanotubes in a premixed acetylene/oxygen/argon flame // In: *Proceedings of the third joint meeting of the U.S. section of the combustion institute*. – 2003.

289. *Diener M.D., Noah Nicholson, Alford J.M.* Synthesis of single-walled carbon nanotubes in flames // *J. Phys. B*. – 2000. – V. 104. – P. 9615-9620.

290. *Richter H., Treska M., Howard J.B., Wen J.Z. et. al* Large scale combustion synthesis of single-walled carbon nanotubes // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2008. V. 8. – P. 6065-6074.

291. *Unrau C.J., Axelbaum R.L., Biswas P., Fraundorf P.* Synthesis of single-walled carbon nanotubes in oxy-fuel inverse diffusion flames with online diagnostics // *Proc. Combust. Inst.* – 2007. – V. 31. – P. 1865-1872.



292. *McKinnon J., Howard J.* // Twenty-fourth symposium (international) on combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Institute. – 1992. – P. 965.
293. For further review of soot formation in flames, the reader is referred to. In: Bachman R, editor. Soot formation in combustion. Berlin: Springer-Verlag. – 1994.
294. *Snoeck J-W., Froment G.F., Fowles M.* Filamentous carbon formation and gasification: thermodynamics, driving force, nucleation and steady state growth // *J. Catal.* – 1997. – V. 169. P 240-249.
295. *Janzen C., Roth P.* Formation and characteristics of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles in doped low pressure  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  flames // *Combust. Flame.* – 2001. – V. 125. – P. 1150-1161.
296. *Howard J.B., Das Chowdhury K., Vander Sande J.B.* Production of fullerenic nanostructures in flames. US patent 5985232. – Nov. 16, 1999.
297. *Das Chowdhury K., Howard J.B., Vander Sande J.B.* Fullerenic nanostructures in flames // *J. Mater. Res.* – 1996. – V. 11. – P. 341-347.
298. *Goel A.* Combustion synthesis of fullerenes and fullerenic nanostructures. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA. – 2002.
299. *Grieco W.J.* Fullerenes and carbon nanostructures formation in flames. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA. – 1999.
300. *Goel A., Hebgén P., Vander Sande J.B., Howard J.B.* Combustion synthesis of fullerenes and fullerenic nanostructures // *Carbon.* – 2002. – V. 40. – P. 177-182.
301. *Howard J.B.* *Proc. Combust. Inst.* – 1992. – V. 24. – P. 933-946.
302. *Hebgén P., Goel A., Howard J.B., Rainey L., Vander Sande J.B.* Synthesis of fullerenes and fullerenic nanostructures in a low-pressure benzene/oxygen diffusion flame // *Proc. Combust. Inst.* – 2000. – V. 28. – P. 1397-1404.
303. *Ago H., Komatsu T., Ohshima S., Kuriki Y., Yumura M.* Dispersion of metal nanoparticles for aligned carbon nanotube arrays // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 79-81.
304. *Botti S., Ciardi R., Terranova M.L. et al.* Selfassembled carbon nanotubes grown without catalyst from nanosized carbon particles adsorbed on silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 80. – P. 1441-1443.
305. *Kuzuya C., Kohda M., Hishikawa Y., Motojima S.* Preparation of carbon microcoils with the application of outer and inner electromagnetic fields and bias voltage // *Carbon.* – 2002. – V. 40. – P. 1991-2001.
306. *Avigal Y., Kalish R.* Growth of aligned carbon nanotubes by biasing during growth // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 2291-2293.
307. *Srivastava A., Srivastava A.K., Srivastava O.N.* Effect of external electric field on the growth of nanotubules // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 72. – № 14. – P. 1685-1687.
308. *Srivastava A.K., Srivastava O.N.* Curious aligned of carbon nanotubes under applied electric field // *Carbon.* – 2001. – Vol. 39. – P. 201-206.
309. *Lee K.H., Cho J.M., Sigmund W.* Control of growth orientation for carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82. – № 3. – P. 448-450.
310. *Ant U., Yiming L., Hongjie D.* Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81. – № 18. – P. 3464-3466.
311. *Colbert D.T., Smalley R.E.* Electric effects in nanotube growth // *Carbon.* – 1995. – Vol. 33. – № 7. – P. 921-924.



312. Козлов Г.И. Образование углеродной паутины при синтезе одностенных нанотрубок в струе продуктов лазерной абляции, расширяющейся в электрическом поле // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29. – Вып. 18. – С. 88-94.

313. Xu F., Liu X., Tse S.D. Synthesis of carbon nanotubes on metal alloy substrates with voltage bias in methane inverse diffusion flames // Carbon. – 2006. – Vol. 44. – P. 570–577.

314. Merchan-Merchan W., Saveliev A.V., Kennedy L., Jimenez W.C. Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures // Progress in Energy and Combustion Science. – 2010. – V. 36. – P. 696-727.

315. Bao Q., Pan C. Electric field induced growth of well aligned carbon nanotubes from ethanol flames // Nanotechnology. – 2006. – V. 17. – P. 1016-1021.

316. Naha S., Sen S., De A.K., Puri I.K. A detailed model for the flame synthesis of carbon nanotubes and nanofibers // Proc. Combust. Inst. – 2007. – Vol. 31. – P. 1821-1829.

317. Крестинин А.В. Однослойные углеродные нанотрубки: механизм образования и перспективы технологии производства на основе электродугового процесса // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48. – № 5. – С. 21–27.

318. Liu L., Fan S. Isotope labeling of carbon nanotubes and formation of  $^{12}\text{C}$ – $^{13}\text{C}$  nanotube junctions // Amer. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123. – P. 11502 – 11503.

319. Moisala A., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes – a review // J. Phys. Condens. Matter. – 2003. – Vol. 15. – P. 3011–3035.

320. Louchev O.A., Laude T., Sato Y., Kanda H. Diffusion-controlled kinetics of carbon nanotube forest growth by chemical vapor deposition // J. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 118, № 16. – P. 7622 – 7634.

321. Saito Y., Yoshikawa T., Inagaki M. et. al. Growth and structure of graphitic tubules and polyhedral particles in arc-discharge // Chem. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 204. – P. 277-284.

322. Saito Y. Nanoparticles and filled nanocapsules // Carbon. – 1995. – Vol. 33. – № 7. – P. 979-988.

323. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Ченчик Д.И., Нажипкызы М., Мансуров З.А. Синтез углеродных наноструктур в пламени при низком давлении // VI Международный симпозиум: Физика и химия углеродных материалов/ Наноинженерия. – Алматы, 2010. – С. 135-138.

324. Baker R.K., Barber M.A., Harris P.S. et. al. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene // Journal of Catalyst. – 1972. – Vol. 26. – P. 51-62/

325. Baker R.K. Catalytic growth of carbon filaments // Carbon. – 1989. – Vol. 27. – P. 315-323.

326. Ding F., Rosen A., Bolton K. The role of the catalytic particle temperature gradient for SWNT growth from small particles // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 393. – P. 309-313.

327. Amelinckx S., Zhang X.B., Bernaerts D. et. al. A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes // Science. – 1994. – Vol. 265. – P. 635-637.

328. Yuan L., Tianxiang L., Kozo S. Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames // Carbon. – 2003. – Vol. 41. – P. 1889-1896.



329. Ченчик Д.И., Приходько Н.Г., Шабанова Т.А., Мансуров З.А. Получение углеродных нанотрубок в пламени горелки на встречных струях // Горение и плазмохимия. – 2009. – Т. 7. – № 1. – С. 24-30.
330. Zhang Y., Smith K.J. // J. Catal. – 2005. – V. 231. – P. 354–364.
331. Perez-Cabero M., E. Romeo E., Royo C. et al. // J. Catal. – 2004. – V. 224/ P. 197–205.
332. Liu H., Dandy D.S. // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V.143. – №3. – P. 1104–1109.
333. Samorjai G.A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1994.
334. Chen D., Lodeng R., Anundskas A. et al // Chem. Eng. Sci. – 2001. – V. 56, № 4. – P. 1371–1379.
335. Tsai S.H., Chao C.W., Lee C.L., Shih H.C. Bias-enhanced and growth of the aligned carbon nanotubes with open ends under microwave plasma synthesis // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 74, № 23. – P. 3462-3464.
336. Wang L.Z., Petroski J.M., Green T.C., El-Sayed M.A. Shape transformation and surface melting of cubic and tetrahedral platinum nanocrystals // J. Phys. Chem.B.- 1998. – V. 102, № 32. – P. 6145-6151.
337. Tsai S.H., Shiu C.T., Lai S.H., Shih H.C. Tubes on tube a novel form of aligned carbon nanotubes // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 1597-1617.
338. Memon N.K., Tse S.D., Al-Sharab J.F. et al. Flame synthesis of graphene films in open environments // Carbon. - 2011.-V. 49. – P. 5064-5070.
339. Li Z., Zhu H., Xie D., Wang K., Cao A., Wei J., et al. Flame synthesis of few-layered graphene/graphite films // Chem. Commun. – 2011. – V. 47. – P. 3520–3522.



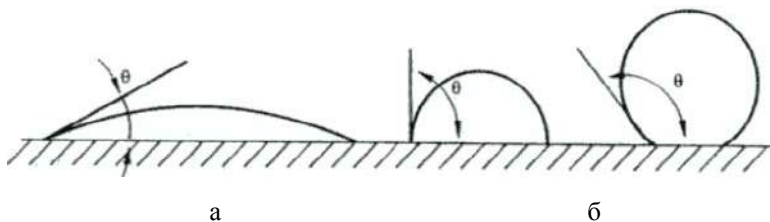


# ОБРАЗОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНОЙ САЖЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПЛАМЕНИ

### 7.1 Гидрофобные и гидрофильные свойства материалов

В самых различных областях техники возникает настоятельная необходимость в водонепроницаемых и водоотталкивающих материалах (ветровое стекло самолетов и автомобилей, прицелы, бинокли, корпуса торпед, корпуса подводных лодок и т.п.).

Абсолютно гидрофобных веществ не бывает, даже наиболее гидрофобные углеводородные и фторуглеродные поверхности адсорбируют воду. В связи с этим гидрофобность рассматривают как малую степень гидрофильности, т.к. между молекулами воды и любого тела всегда действуют в большей или меньшей степени межмолекулярные силы притяжения. Общей мерой гидрофильности служит величина энергии связи молекул воды с поверхностью тела. Гидрофобность и гидрофильность можно оценить по растеканию капли воды на гладкой поверхности тела (рис. 1) [1]. Капля на гидрофильной поверхности растекается полностью, на гидрофобной – частично, причем величина угла между поверхностями капли и смачиваемого тела зависит от того, насколько данное тело гидрофобно.



**Рис. 1.** Гидрофильная (а) и гидрофобная (б) поверхности [1]

Гидрофильны все тела, в которых интенсивность молекулярных (атомных, ионных) взаимодействий достаточно велика. Особенно резко выражена гидрофильность минералов с ионными кристаллическими решетками (например, карбонатов, силикатов, сульфатов, глины и др.), а также силикатных стекол [2].

Гидрофобность и гидрофильность могут быть оценены, как и смачиваемость поверхности водой (в воздушной среде), величиной



угла смачивания  $\theta$ : для гидрофильных поверхностей  $\theta < 90^\circ$  (для абсолютно гидрофильных поверхностей  $\theta = 0$ ); для гидрофобных поверхностей  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  (например, для парафина  $\theta \approx 105^\circ$ ). На трехфазной границе твердого тела с водой и углеводородной жидкостью при  $\theta < 90^\circ$  (в водной фазе) поверхность олеофобна, т.е. не смачивается маслом, а при  $\theta = 180^\circ$  – предельно олеофильна.

В основе гидрофобных покрытий лежит регулярная структура из частиц субмикронного и нанометрового размера, выступов или острий, располагающихся подобно лесу на поверхности. Пространство между этими элементами занимает воздух или любой другой газ из атмосферы. Подобные поверхности получают химическим или ионным травлением [3]. Известен способ выращивания в вакууме «ковровых» гидрофобных покрытий из углеродных волокон с применением катализаторов (как правило, никель). При таком процессе в глубоком вакууме, на подложке, из паров катализатора сначала выращивают зародыши-островки размером порядка 10-100 нанометров. Далее, в атмосфере углеродосодержащего газа (метан, ацетилен) происходит рост углеродных волокон на частицах катализатора (используется метод высокочастотной плазмы). Структура волокон может варьироваться в зависимости от параметров процесса (давление газа, температура подложки и др.). Таким образом, вода на таком покрытии, имея контакт лишь с кончиками выступов или волокон, фрагментируется в капли силами поверхностного натяжения. Подобный эффект наблюдается и в живой природе. Например, поверхность листьев лотоса тоже отличается гидрофобностью, поскольку усеяна многочисленными микроскопическими выступами. Прослойки воздуха, удерживаемые на теле между волосками, кутикулы водных насекомых, помогают им дышать под водой. На основе наночастиц диоксида кремния (кварца, кремнезема) размером порядка 40 нм разработаны коллоидные растворы для обработки тканей [3].

В форме наночастиц это вещество приобретает новые свойства, в частности, высокую поверхностную энергию, что и позволяет частицам  $\text{SiO}_2$  при высыхании коллоидного раствора прочно присоединяться к различным поверхностям, в первую очередь, к родственному им по составу стеклу, образуя тем самым сплошной слой наноразмерных выступов. Если погрузить костюм из этого материала в воду, то, вынув его, можно обнаружить, что он совершенно сухой. А если поливать эту ткань из шланга, то можно заметить отсутствие какого-либо следа жидкости на ткани. Кроме того, отмечается, что этот эффект, хотя и не вечный, хорошо сохраняется после механических манипуляций с материалом. В силу наноразмерной толщины такие покрытия совершенно невидимы, а благодаря биоинертности кремнезема – безвредны для человека и окружающей среды. Они устойчивы к ультрафиолету и



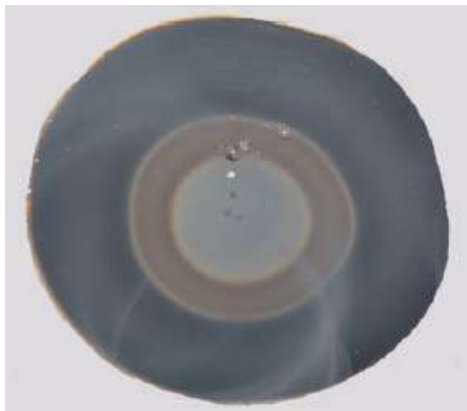
выдерживают температуры до 400°C, а действие водоотталкивающего эффекта длится в течение 4 месяцев [3].

Повышенная влажность является основной причиной разрушения зданий и сооружений. Доказано, что лучше всего с этой проблемой способны справиться гидрофобные водонепроницаемые материалы. Данные продукты обеспечивают эффект несмачивания водой оснований из пористых материалов: бетона, кирпича, штукатурки, гипса, асбоцемента, черепицы. Кроме того, благодаря гидрофобизаторам происходит повышение морозостойкости и коррозионной устойчивости бетонных и железобетонных конструкций, особенно в морской воде и других агрессивных средах. Гидрофобные составы применяют для покрытия наружных поверхностей в целях значительного снижения водопоглощения последних и повышения их морозостойкости и теплостойкости. Ими покрывают готовые изделия с целью предохранения их от увлажнения при хранении на открытых заводских складах, при транспортировке изделий на строительные площадки и при их эксплуатации в конструкциях [3].

## 7.2 Синтез гидрофобной сажи в пламени

Получение покрытий с гидрофобными свойствами является актуальным направлением исследований. В настоящее время созданию таких покрытий и исследованию их свойств посвящено много открытых публикаций различных научных центров [4-11]. Гидрофобность поверхности напрямую связана с наноразмерной шероховатостью поверхности. Разрабатываются новые методы синтеза и методики определения характеристик полученных материалов. Для изменения смачивания поверхности часто используется аморфный углерод [4]. Методика быстрого осаждения углеродного слоя предложена I.K. Puri [5]. Этот метод синтеза позволяет получать крупные агрегаты, состоящие из отдельных частиц (наноисеры) с размерами от 20 до 50 нм [6], но возможен синтез и более крупных частиц. В этом методе использовалось горение ацетиленового пламени (700°C) и катализатор – никель [7]. В качестве подложки для создания слоя углерода использовались пластинки кремния. Кремниевая подложка подвергалась воздействию пламени на расстоянии 10 мм при различных экспозициях времени. Установлено, что независимо от способа обработки поверхности, обращенной к пламени, синтезированные на них углеродные наноструктуры идентичны [5]. Размер и состав областей образования углеродных наночастиц, названных авторами наноисерами, зависит от времени экспозиции (2,5; 5; 7,5 мин) (рис. 2).





**Рис. 2.** Углеродные наноструктуры, полученные на кремниевой подложке после 5-минутной экспозиции в пламени [5]

Показано, что радиус области наночастиц с особыми гидрофобными свойствами уменьшается с увеличением времени экспозиции. Так, для времени воздействия пламени 5 минут первая зона имеет границу 23 мм, а для 7,5 минут – 20 мм. Ближе к центру диска легче формируются большие углеродные цепочечные структуры – нанобисеры. Архитектура поверхности оказывает глубокое воздействие на смачиваемость [7]. Известно, что гидрофобность системы, в первую очередь, зависит от вида поверхности покрытия – ее шероховатости. Так, тонкий слой углеродистых частиц (одномерных шариков сажи) дает очень низкую степень шероховатости поверхности.

Pozzato и другие [8] выяснили, что, когда капли воды образуют очень большие углы смачивания (более  $150^\circ$ ), гидрофобность частиц позволяет капле легко скатываться с поверхности. ПЭМ изображения для Si подложки, подвергшейся обработке в течение 5 минут, показывают, что углеродные наночастицы (нанобисеры) связаны друг с другом. Поскольку процесс осаждения для нанобисеров не каталитический, было предположено, что рост является результатом пиролиза топлива в газовой фазе. Продукты пиролиза, транспортируются в слое, прилегающем к относительно холодной поверхности Si, на которых они конденсируются и образуют нанобисеры. Пиролиз является определяющим в формировании углерода, в то время как окисление происходит вне пламени.

Шарон и другие [9], которые являются одними из первых исследователей синтеза углеродных наночастиц, показали, что желательно

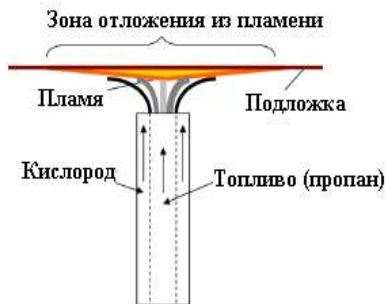


иметь источник углерода, который содержит сочетание  $sp^2$  и  $sp^3$  структуры связи. Они показали, что источники с  $sp^2$  орбиталью, таких, как графит, затрудняет образование сферических структур. Пиролизом паров камфоры при  $1000^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона были синтезированы губчатые наноструктуры углерода. В качестве катализатора использовали ферроцен. При этом были получены твердые и полые углеродные наночастицы двух размеров  $\approx 250$  нм и 500-800 нм. Они состояли из аморфных слоев, которые были покрыты графитовыми оболочками. Спектральный анализ энергетических потерь электронов (EEL) показал, что внутренняя часть частиц (бусин) была аморфной. Рентгеновский анализ различных спектров показывает, что периферийная часть нанобисеров содержит по объему 98,1% углерода [9].

Одним из материалов с низкой поверхностной энергией, который часто используется для изменения и контроля поверхности по смачиваемости, являются пленки аморфного углерода (АУ) [4]. В работе [10] для получения супергидрофобного слоя, состоящего из однородных нанобисеров углерода, использовался метод быстрого осаждения на Si подложке, помещенной в этилен-воздушное диффузионное пламя. Полученные углеродные частицы нанобисера морфологически подобны наножемчугу углерода, синтезированному Левеском и его сотрудниками [6] с помощью диссоциации ацетилена при  $700^{\circ}\text{C}$  на никелевых каталитических нанокластерах.

В работе [11] были определены оптимальные условия образования гидрофобной поверхности на кремниевой подложке с нанесенной на ее поверхность ферромагнитной жидкостью, а также на сетке или фольге из нержавеющей стали, в зависимости от их места расположения в пламени.

Для синтеза гидрофобной сажи в [5, 12] применялось горелочное устройство, изображение которого приведено на рис. 3.



**Рис. 3.** Схема горелки для синтеза гидрофобной сажи на подложке [5, 12]

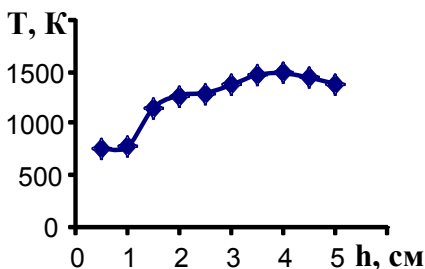


Исследовался процесс образования гидрофобной сажи при диффузионном горении пропан-кислородной смеси. Подложки – диски диаметром 7 см и толщиной 1-0,5 мм, из различных материалов (кремния, никеля и нержавеющей стали) устанавливались над пламенем на высоте 2-3 см от матрицы горелки, и на них осаждалась сажа. Время экспозиции варьировалось в диапазоне 2-10 минут. Было проведено исследование влияние электрического поля на процесс образования и свойства образующейся сажевой поверхности.

На рисунке показан процесс осаждения сажи на подложку (4 а) и приведен температурный профиль (4 б) в средней части по высоте пропан-кислородного диффузионного пламени при расходе пропана – 150 см<sup>3</sup>/мин и кислорода – 260 см<sup>3</sup>/мин.



а



б

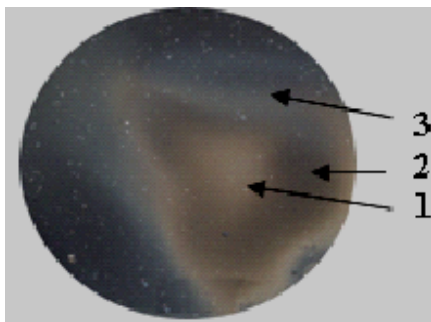
**Рис. 4.** Фото процесса осаждения сажи на подложке (а) и температурный профиль по высоте средней части пламени  $C_3H_8/O_2$  (б) [12]

Пламя визуально можно было разделить на две зоны (рис. 4, б). Первая – синяя зона, которая постепенно переходит в красную зону. Высота синей зоны составляет порядка 1 см. В этой зоне температура составляет 770 К. На расстоянии от 1 до 2 см от матрицы горелки происходит резкое повышение температуры, а в диапазоне от 2 до 2,5 см происходит ее стабилизация. С 2,5 см температура повышается до максимального значения 1470 К на расстоянии 4 см от матрицы горелки. Выше происходит постепенный спад температуры.

Установлено, что при времени экспозиции менее 4 минут на подложке осаждается обычная сажа. Время экспозиции более 4 минут приводит к образованию сажи с гидрофобными свойствами, а увеличение времени экспозиции более 10 минут не оказывает влияния на улучшение этих свойств.

На поверхности подложки идет осаждение сажи толщиной в среднем 1-1,5 мм. На рисунке 5 приведен образец, полученный с использованием

кремниевой подложки. На поверхности подложки визуально можно наблюдать разделение осевшей сажи на три зоны. Видно, что центральная серая зона (1) окружена коричневой зоной (2), которая, в свою очередь, была охвачена черной внешней закопченной зоной (3). Зональные отложения сажевых частиц на поверхности кремниевой подложки говорят о том, что в различных областях пламени образуются частицы сажи с отличающимися свойствами. Основной причиной этого явления является неравномерность градиента температуры в объеме пламени. Также эту зависимость можно объяснить лимитированием диффузии окислителя в пламя: в средней части пламя богаче топливом по сравнению с краями.



**Рис. 5.** Образец сажи, полученный в пропан-кислородном диффузионном пламени на кремниевой подложке [12]:  
1 – центральная серая зона; 2 – коричневая зона; 3 – черная внешняя закопченная зона

Для исследования свойств образцов сажи на гидрофобность применялся метод лежащей капли. Нанесенная на сажевую поверхность капля воды фотографировалась, и геометрическим способом измерялся угол смачивания поверхности. На рисунке 6 приведены фотографии нанесенной капли воды на чистую кремниевую подложку (а) и с сажей на три различные зоны (б, в, г).

Установлено, что нанесенная на чистую кремниевую подложку капля воды (рис. 6, а) имеет внешний угол контакта  $50^\circ$ , что говорит о гидрофильности ее поверхности. На рисунках 6 (б, в, г) приведены фотографии капли, нанесенной в серую, коричневую и черную закопченную зоны. Соответственно, угол смачивания серой зоны составляет  $135^\circ\text{C}$ , коричневой зоны –  $155^\circ\text{C}$  и внешней закопченной зоны –  $145^\circ\text{C}$ . Полученные данные показывают, что сажа, осевшая в средней коричневой зоне, обладает лучшими гидрофобными свойствами по сравнению с сажей, осевшей в центральной и наружной зоне.





а



б



в



г

**Рис. 6.** Капля воды на гидрофильной и супергидрофобной поверхности а – гидрофильная; б, г – гидрофобная; в – супергидрофобная поверхность

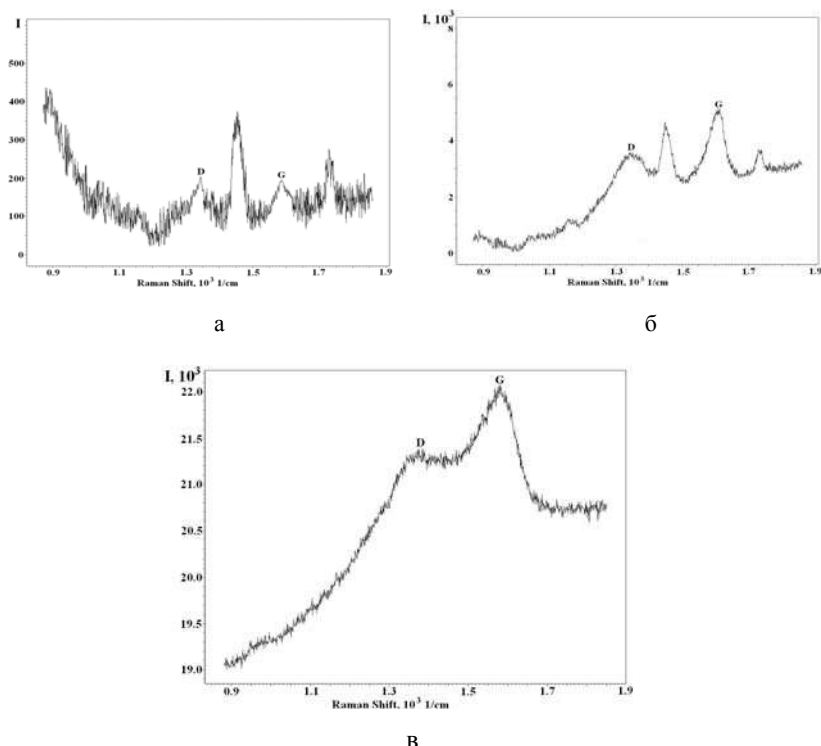
Исследования, проведенные в работах [7] показывают, что гидрофобные свойства сажевой поверхности проявляются из-за наличия в составе сажи углеродных нанобисеров. Электронно-микроскопические снимки сажи, взятой с поверхности подложки, показали наличие нанобисеров, концентрация которых преобладает в коричневой зоне. При этом средний размер сажевых частиц увеличивается от центра к краю.

Для установления полной информации о структуре и свойствах образовавшейся сажи на кремниевой подложке были проведены исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния [12]. Для исследования были отобраны образцы углеродистых отложений с пластинок, у которых наиболее ярко выражены зональное строение. Полученные спектры показаны на рис. 7.

Из приведенных спектров КР (рис. 7, а, б, в) видно, что в полученных образцах присутствуют несколько модификаций углерода. В первой и второй зоне были обнаружены две модификации углерода –  $1350\text{ см}^{-1}$  (D – аморфный) и  $1590\text{ см}^{-1}$  (G – графитовый), которые наблюдались также в работе [6]. Пики КР в районе  $1470\text{ см}^{-1}$  на рисунке 7 (а, б) соответствуют типичным пикам наносферических структур, к которым можно отнести и нанобисеры. В третьей зоне наблюдалось наличие только двух пиков –  $1350\text{ см}^{-1}$  (D – аморфный) и  $1590\text{ см}^{-1}$  (G – графитовый), что соответствует фазе аморфного углерода (рис. 7, в).







**Рис. 7.** Спектры КР образца сажи, полученного на кремниевой подложке:  
а – центральная серая область (1); б – коричневая зона (2);  
в – внешняя черная закопченная зона (3)

Результаты рентгенографического исследования образцов сажи на дифрактометре ДРОН-4 (CuK $\alpha$ -излучения, U=40 кВ, I=40 мА, диапазон углов 5–60° 2 $\theta$ , шаг 0,05° 2 $\theta$ , время измерения – 2 град/мин) приведены на рисунке 8 и в таблице 1 [13]. В качестве подложки, на которую наносился образец, использовался монокристалл кремния (400), который на малых и средних углах дифракции свободен от мешающих линий.

При малых углах дифракции (зона 1) имеется диффузная линия с  $d=10.56 \text{ \AA}$ , которая может быть отнесена к Graphite nitrate (карточка ICDD № 74-2328). Основной фазой образцов всех зон является графит, представленный двумя широкими диффузными линиями дифракции. Первая линия ассиметричная, ее малоугловая сторона более пологая, чем другая. Это может быть связано с тем, что на нее могут накладываться линии других дисперсных модификаций углерода. Поэтому при



расчете размеров кристаллитов выделялась симметричная форма линии дифракции (002).

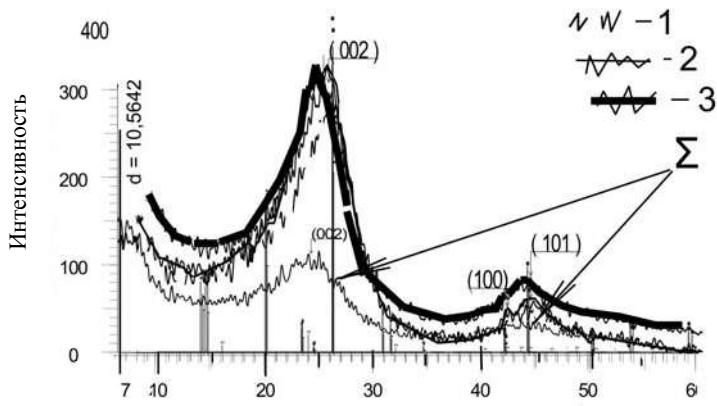


Рис. 8. Дифрактограммы образцов сажи из зон 1, 2, 3 и Σ вещества из трех зон [13]

Таблица 1

Фазы и размеры углеродистых частиц

Зона 1		Зона 2		Зона 3		1-3, обр. 2	
d Å	фаза	d Å	фаза	d Å	фаза	d Å	фаза
10,564 2	Возм. Графит nitrate	—	—	—	—	—	—
3,4432	Графит	3,4801	Графит	3,4791	Графит	3,6675	Графит
—	—	2,1348	Графит	—	—	2,1264	Графит
2,0360	Графит	2,0405	Графит	2,0450	Графит	2,0349	Графит
Размеры кристаллитов, найденные с использованием программы WinFit в режиме Фурье анализа по линии (002)							
L=2.4 нм.		L=2.3 нм.		L=2.3 нм.		L=1,5 нм*.	
* Из-за небольшой интенсивности линии размеры кристаллитов графита могут быть занижены							

Найденные значения параметров гексагональной кристаллической решетки графита следующие: 1 зона: *a*=2.461 Å и *c*=6,886 Å; 2 зона: *a*=2.465 Å и *c*=6,96 Å; 3 зона: *a*=2.470 Å и *c*=6,958 Å. Углеродистый депозит всей пластинки: *a*=2.451 Å и *c*=6,934 Å. Эти параметры отличаются от эталонных значений, особенно в направлении *c* (эталонные значения параметров следующие: *a*=2.470 Å и *c*=6,790 Å). Таким образом, по данным рентгеноструктурного анализа следует, что



основная масса вещества, полученного при увеличении экспозиции, соответствует сажистым образованиям, имеющим хорошо выраженные дифракционные рефлексy. Размер кристаллитов отдельных частиц составляет 2,3-2,4 нм, что значительно ниже показываемых просвечивающей электронной микроскопией. Вероятно, углеродистые индивиды состоят из аморфизированной массы, содержащей более структурированные углеродные фазы.

1 зона



2 зона



3 зона



**Рис. 9.** Капли жидкости, нанесенные на сажевую поверхность в разных зонах при различных временах контакта поверхности с каплей воды

Было исследовано изменение угла смачивания в зависимости от времени контакта поверхности с каплей воды в различных зонах полученной поверхности (рис. 9). Результаты экспериментальных данных по измерению угла смачивания приведены в таблице 2.

Данные зависимости угла смачивания капли воды, нанесенной на сажевую поверхность, полученной на кремниевой подложке при разных экспозициях времени от 2 до 14 мин с интервалом 4 мин, показывают, что гидрофобное свойство сажи уменьшается с течением времени. Это происходит по причине того, что смачивание зависит от эффективности снижения поверхностного натяжения в динамических условиях. После нанесения капли воды происходит ее постепенное растекание по сажевой поверхности и за время порядка 14 мин заканчивается процесс взаимной диффузии поверхностно-активных молекул на границе между жидкостью



и сажевой поверхностью. За время экспозиции 14 мин происходит стабилизация процесса смачивания, и мы наблюдаем истинное гидрофобное свойство поверхности.

Таблица 2

**Значение угла смачивания в зависимости от времени экспозиции**

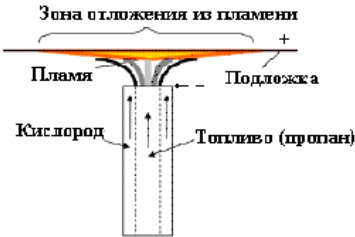
Первая зона		Вторая зона		Третья зона	
время, <i>t</i> , мин	угол смачивания, $\theta$ , град	время, <i>t</i> , мин	угол смачивания, $\theta$ , град	время, <i>t</i> , мин	угол смачивания, $\theta$ , град
0	132	0	155	0	160
2	132	2	155	2	160
6	131	6	155	6	153
10	130	10	154	10	152
14	127	14	153	14	139

**7.3 Синтез гидрофобной сажи в пламени с воздействием электрического поля**

Были проведены исследования с воздействием на пламя электрического поля [12], которые позволили установить эффект внешнего воздействия на гидрофобность или гидрофильность образующейся сажевой поверхности. На рисунке 10 приведена фотография горелочного устройства (а) и схема наложения постоянного электрического поля на пламя (б, в). Эксперименты проводились на подложках из кремния, никеля и нержавеющей стали. Результаты экспериментальных данных при наложении электрического поля приведены в таблице 3.

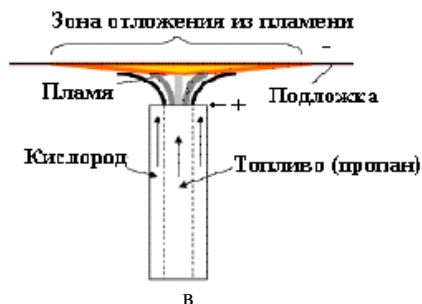


а



б





**Рис. 10.** Фотография экспериментальной установки (а) с наложением электрического поля положительной (б) и отрицательной (б) полярности

Таблица 3

**Параметры постоянного электрического поля и условия эксперимента**

№	Вид пластинки	полярность		Расход углеродного газа, $C_3H_8$ : $Q$ , $cm^3/min$	Расход газа-носителя, $Q$ , $cm^3/min$	Время экспозиции, $\tau$ , мин	Напряжение, В	Ток, $\mu A$
		положительная	отрицательная					
1	Si	+		150	260	10	6	40
2			-	150	260	10	6	10
3		+		150	260	4	1000	400
4			-	150	260	6	1000	700
5		+		150	260	10	1000	400
6			-	150	260	10	1000	700
7	Ni	+		150	260	10	6	40
8	Ni		-	150	260	10	6	10
9	сталь нержавеющая	+		150	260	10	6	40



При подаче напряжения 1000 В и более пламя визуально претерпевает изменения: оно становится ярче, наблюдается периодическое проскакивание искрового разряда и на подложке происходит обильное образование сажи, которая в больших количествах оседает (рис. 11) в виде дендритов. Без наложения электрического поля пламя растекается по поверхности подложки. С наложением электрического поля пламя распространяется в форме цилиндра с диаметром в 1,5 см вплоть до касания подложки. Это явление ярче выражается при наложении отрицательной полярности на подложку. При этом пламя как бы прилипает к ней. При положительной полярности появляется небольшой зазор между верхним фронтом пламени и подложкой.

При долгой обработке пламени электрическим разрядом происходит нарастание сажей всего пространства между матрицей и подложкой. При этом поверхность получается шероховатой, т.е. неровной (рис. 12). Ток возрастает до 700 мкА. Наложения электрического поля способствуют увеличению толщины углеродного гидрофобного слоя и сужению области его распространения.



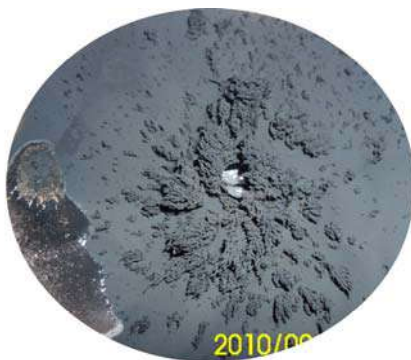
**Рис. 11.** Обильное образование сажи при наложении электрического поля



**Рис. 12.** Шероховатая сажевая поверхность при наложении электрического поля

Независимо от материала подложки и от величины налагаемого напряжения наблюдается одинаковая зависимость свойств получаемой поверхности. В средней части подложки, в диаметре 2,5-3 см, образуется супергидрофобная сажевая поверхность с углом смачивания свыше  $170^0$  (рис. 13). Капля воды практически не смачивает поверхность и, не удерживаясь, скатывается с нее как ртуть. Ближе к краю подложки (рис. 13) гидрофобные свойства сажи ухудшаются, и происходит резкий переход гидрофобной сажи к гидрофильной, где происходит полное смачивание водой.





**Рис. 13.** Фотография супергидрофобной сажевой поверхности, полученной при наложении электрического поля и перехода от гидрофобной сажи в центре к гидрофильной на краю

Таким образом, было установлено [12], что, подбирая параметры электрического поля, можно регулировать свойства гидрофобности и гидрофильности образующейся сажевой поверхности.

Рентгенодифрактометрические исследования образцов полученной сажи с наложением электрического поля разной полярности были проведены на дифрактометре ДРОН-4 ( $\text{CuK}\alpha$  – излучения,  $U=40$  кВ,  $I=40$  мА, диапазон углов –  $560^\circ 2\theta$ , шаг –  $0,05^\circ 2\theta$ , время измерения – 2 град/мин). Результаты приведены в таблице 4 и на рисунках 14 и 15 [13]. В качестве подложки, на которую наносился образец, использовался монокристалл кремния (400), который на малых и средних углах дифракции свободен от мешающих линий. Размеры кристаллитов определялись программой WinFit.1.2.

Установлено (рис. 14, а), что основной фазой образца при отрицательной полярности на никелевой подложке является графит представленный двумя широкими диффузными линиями дифракции. Первая линия ассиметричная. Это связано с тем, что на ее малоугловую сторону накладываются линии других дисперсных модификаций углерода. Поэтому при расчете размеров кристаллитов выделялась симметричная форма линии дифракции (002).

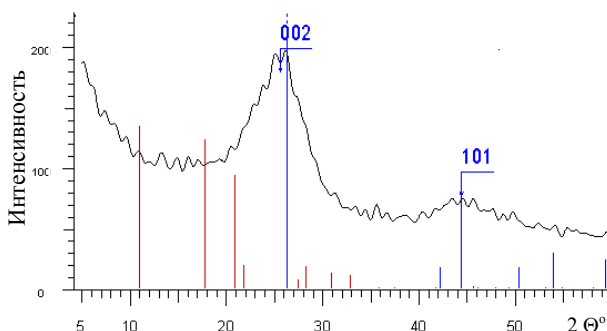
При положительной полярности основной фазой образца, полученного на никелевой подложке, также является графит (рис. 14, б), представленный двумя широкими диффузными линиями дифракции. В образце присутствует дисперсная модификация углерода, которую можно отнести к сажевым частицам, в виде нанобисера.



Таблица 4

**Фазы и размеры углеродистых частиц при наложении  
электрического поля**

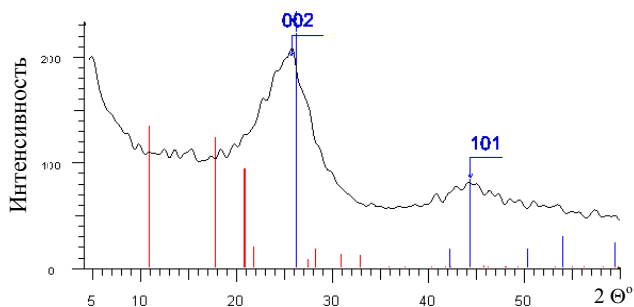
Подложка	полярность	Зона 1		Зона 2		Зона 3	
		d Å	параметры решетки графита	d Å	параметры решетки графита	d Å	параметры решетки графита
Ni	- 0-	3,3921 2,0501	$a=2.474 \text{ Å}$ $c=7,048 \text{ Å}$	3,4582 2,0038	$a=2.483 \text{ Å}$ $c=6,784 \text{ Å}$	3,4656 2,0375	$a=2,461 \text{ Å}$ $c=6,931 \text{ Å}$
		Размеры кристаллитов, найденные с использованием программы WinFit в режиме Фурье анализа по линии (002)					
		L=2,3 nm		L=2,4 nm		L=2,3 nm	
	+ П+	3,5390 2,0472	$a=2,469 \text{ Å}$ $c=7,077 \text{ Å}$	3,4612 2,0424	$a=2,468 \text{ Å}$ $c=6,922 \text{ Å}$	3,5718 2,7373	$a=2,440 \text{ Å}$ $c=7,147 \text{ Å}$
		Размеры кристаллитов, найденные с использованием программы WinFit в режиме Фурье анализа по линии (002)					
		L=2,3 nm		L=2,4 nm		L=2,2 nm	
Si	0- O-	3,4656 2,1222 2,0277	$a=2,460 \text{ Å}$ $c=6,923 \text{ Å}$	3,4656 2,1222 2,0277	$a=2,460 \text{ Å}$ $c=6,923 \text{ Å}$	3,4656 2,1222 2,0277	$a=2,460 \text{ Å}$ $c=6,923 \text{ Å}$
		Размеры кристаллитов, найденные с использованием программы WinFit в режиме Фурье анализа по линии (002)					
		L=2,4 nm					
	+ O+	3,4539 2,0279	$a=2,449 \text{ Å}$ $c=6,908 \text{ Å}$	3,4539 2,0279	$a=2,449 \text{ Å}$ $c=6,908 \text{ Å}$	3,4539 2,0279	$a=2,449 \text{ Å}$ $c=6,908 \text{ Å}$
		Размеры кристаллитов, найденные с использованием программы WinFit в режиме Фурье анализа по линии (002)					
		L=2,4 nm					



а

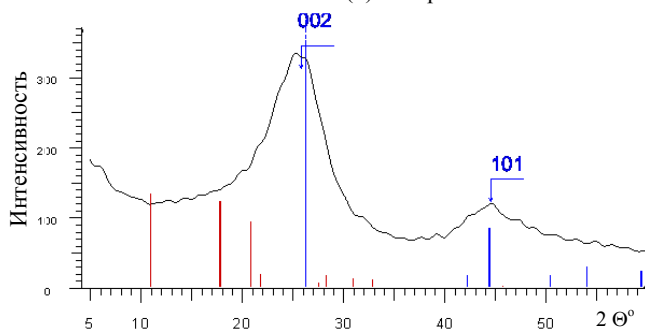




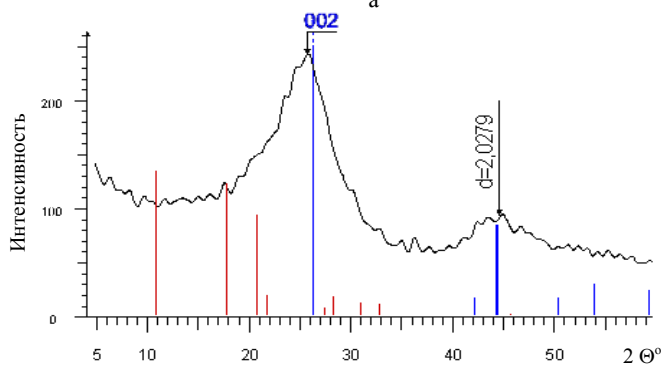


б

**Рис. 14.** Дифрактограмма образца сажи, полученной на никелевой подложке в средней зоне, при отрицательной (а) и положительной (б) полярности



а



б

**Рис. 15.** Дифрактограмма образца сажи, полученной на кремниевой подложке в средней зоне, при отрицательной (а) и положительной (б) полярности



На рисунка 15 (а) приведена дифрактограмма образца сажи, собранной со средней зоны кремниевой подложки, полученной при отрицательной полярности. Основной фазой этого образца является графит, представленный двумя широкими диффузными линиями дифракции. Первая линия асимметричная, так как на ее малоугловую сторону накладываются линии других дисперсных модификаций углерода, содержание которых несколько меньше, чем в образце, полученном на никелевой подложке при отрицательной полярности (рис. 14, а).

При положительной полярности на кремниевой подложке в средней зоне синтезируется сажа, характеризующаяся наличием графита, представленного двумя широкими диффузными линиями дифракции (рис. 15, б). В образце присутствует дисперсная модификация углерода, содержание которого также несколько меньше, чем в образце, полученном на никелевой подложке при отрицательной полярности (рис. 14, а), но больше, чем в образце полученной сажи на кремниевой подложке при отрицательной полярности (рис. 15, а).

#### **7.4 Электронно-микроскопические исследования образцов гидрофобной сажи, полученной в пламени**

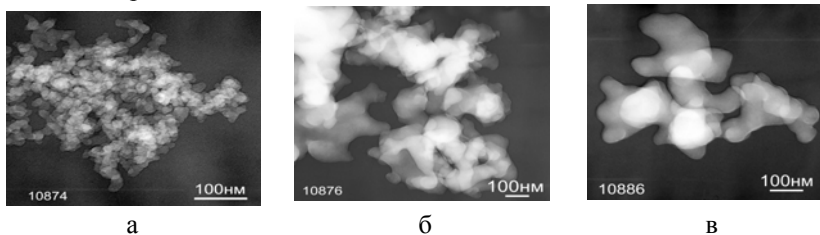
Электронно-микроскопические исследования были проведены для сажевых образцов с максимально проявляемыми гидрофобными свойствами, полученными на кремниевой и никелевой подложках с четким разделением по зонам [12, 13]. Синтез гидрофобной сажи осуществлялся в пропан-кислородном пламени при следующих условиях: расход пропана –  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ , расход кислорода –  $260 \text{ см}^3/\text{мин}$ , высота пластинки над горелкой – 2 см, время экспозиции – 10 мин. Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе JOL – 100CX с рабочим напряжением  $U=100 \text{ кВ}$ . Препараты готовились методом сухого препарирования на медно-палладированных сеточках.

*Кремниевая подложка.* Установлено, что в зоне 1 основная масса частиц образует агрегаты. Они сложены округлыми, уплощенными углеродистыми частицами с видимыми размерами 15-30 нм (рис. 16, а). По картинам микродифракции (рис. 17, а, б) можно сказать о преобладании объемных трехмерно упорядоченных углеродистых (неграфитовых) структур. Основная масса вещества в зонах 2 и 3 представляет собой агрегаты округлых «оплавленных» частиц без разделения на индивиды (рис. 16, б, в). Морфология агрегатов подобна для высокомолекулярных соединений. Видимый размер «частицы-индивида» – от 50 нм и выше. Картинки микродифракции свидетельствуют о большей концентрации углерода по высоте образований. В преобладающем количестве дифрактограммы характеризуют двух-трехмерную структур-



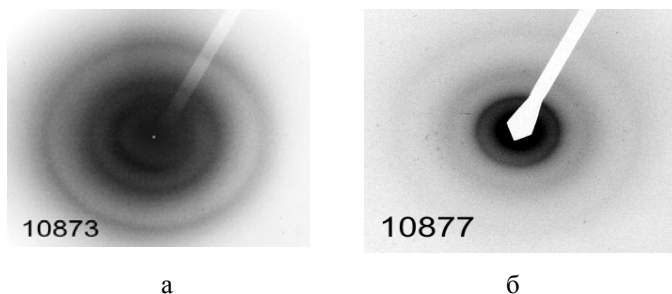
ную упорядоченность углеродистого вещества, т.е. свидетельствует о наличии менее выраженной (чем в первой зоне) кристаллической структуры.

Установлено [13], что углеродные отложения на кремниевой пластинке имеют различия в морфоструктуре осажденных частиц. В первой зоне частицы ближе к сплавленным чешуйкам, а во второй и третьей – индивидуальность частиц проявлена очень слабо. Агрегаты, образованные глобулярными частицами, больше похожи на высокомолекулярные соединения. Микродифракционные картины, полученные от скоплений частиц всех трех зон, свидетельствуют о наличии объемности структуры (развиваются не только в плоскости). Химические реакции, сопровождающие процесс горения, не обеспечили осаждение чистого углеродного слоя. Сравнивая результаты с данными работы [7], можно сделать вывод, что «закопченная зона» соответствует сажистым образованиям зоны 1, а «нанобисеры» соответствуют углеродистым образованиям зон 2 и 3.



**Рис. 16.** Микрофотографии образцов гидрофобной сажи на кремниевой подложке:

а - первая зона; б - вторая зона; в - третья зона [13]

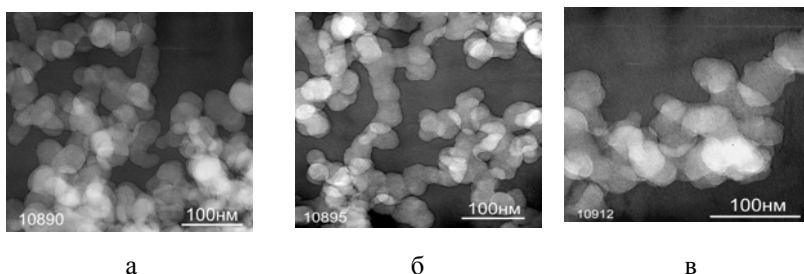


**Рис. 17.** Дифрактограмма образца сажи на кремниевой подложке:

а – первая зона; б – вторая зона [13]

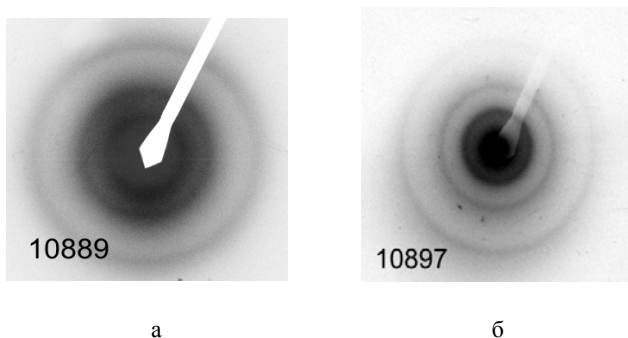


*Никелевая подложка.* При использовании никелевой подложки появляется каталитический эффект и доля неаморфной части углерода возрастает, что проявляется в структурной упорядоченности образцов сажи. Углеродистый депозит, полученный со всех трех зон, достаточно однороден. Основная масса представлена агрегатами, состоящими из округлых уплощенных частиц (рис. 18) [12, 13]. При большем увеличении видно, что углеродистые частицы имеют ассиметричные формы. Видимый диаметр частиц немного изменяется по зонам: в зоне 1 составляет в среднем 25-40 нм (рис. 18, а), в зоне 2 образуются длинные цепочки из индивидов 40-50 нм (рис. 18, б); в зоне 3 спекаются в агрегаты из частиц по 30-50 нм (рис. 18, в).



**Рис. 18.** Микрофотографии образцов гидрофобной сажи на никелевой подложке:  
а - первая зона; б - вторая зона; в - третья зона [13]

Картины микродифракции (рис. 19) свидетельствуют о большей концентрации углерода по высоте образований, однако менее структурированного по сравнению с первой зоной.

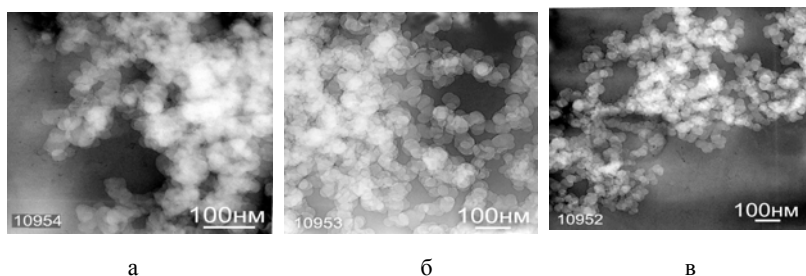


**Рис. 19.** Дифрактограмма образца сажи на никелевой подложке:  
а – первая зона; б – вторая зона [13]



Установлено, что морфоструктура частиц сажи всех зон подобна спекшимся агрегатам уплощенных частиц, размер которых незначительно увеличивается от первой к третьей зонам (рис. 18). В центральной и средней зонах присутствует наноразмерная сажа в виде нанобисеров. Агрегаты, образованные этими частицами, имеют трехмерную структурную упорядоченность, о чем свидетельствует картина микродифракции (рис. 19, б).

Электронно-микроскопические фотографии образцов гидрофобной сажи, полученных с наложением постоянного электрического поля (отрицательная полярность на подложке) напряжением  $U=1000$  В, представлены на рис. 20 [13].



**Рис. 20.** Микрофотографии морфоструктуры образцов гидрофобной сажи, полученных с наложением электрического поля [13]

Установлено, что сажевые частицы, полученные при наложении электрического поля, достаточно однородны, и в основной своей массе составляют агрегаты из уплощенных округлых частиц с достаточно четкими границами (рис. 20, а). Диаметр сажевых частиц находится в пределах 30-40 нм (рис. 20, б, в). Облачные и пленочные частицы встречаются сравнительно редко. В центральной части подложки при наложении электрического поля диаметр получаемых сажевых частиц превышает диаметр частиц, получаемых без воздействия поля, и при этом концентрация наносферических структур в виде нанобисеров увеличивается [12-14].



## Литература

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1982.
2. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М., 1982.
3. Комиссаров А. В. В статье использованы материалы из портала «NANO NEWS NET». – <http://www.nanonewsnet.ru>.
4. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Mater Sci Eng R, – 2002. Vol.37(4–6). – P. 129-281.
5. Naha S., Sen S., Puri I.K. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces // Carbon. – 2007. – Vol. 45 – P. 1696 – 1716.
6. Levesque A, Binh VT, Semet V, Guillot D, Fillit RY, Brookes MD, et al. Mono disperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes // Thin Solid Films. – 2004. – № 464–465. – P. 308-314.
7. Sen S, Puri IK. Flame synthesis of carbon nanofibers and nanofiber composites containing encapsulated metal particles // Nanotechnology. – 2004. – №15(3), – P. 264–268.
8. Pozzato A, Dal Zilio S, Fois G, Vendramin D, Mistura G, Belotti M, et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography. Microelectron Eng 2006;83(4–9):884–8.
9. Sharon M, Mukhopadhyay K, Yase K, Iijima S, Ando Y, Zhao S. Spongy carbon nanobeads: a new material. Carbon 1998;36(5–6):507–11.
10. Zhou Y, Wang B, Song X, Li E, Li G, Zhao S, Yan H. Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to superhydrophobicity // Applied Surface Science. – 2006. – № 253(5). – P. 2690–2694.
11. Mazumdera S., Ghoshb S. and Puri IK. Nonpremixed Flame Synthesis of Hydrophobic Carbon Nanostructured Surfaces. Virginia 24061, USA. – 14 p.
12. Нажипкызы М., Мансуров З.А., Пури И.К., Лесбаев Б.Т., Шабанова Т.А., Цыганов И.А. Получение супергидрофобной углеродной поверхности при горении пропана // Нефть и газ. – 2010. – №5. – С. 27–33.
13. Нажипкызы М. Образование фуллеренов  $C_{60}$  и гидрофобной сажи в углеводородных пламенах: автореф.... кан. хим. наук: 01.04.17. – Алматы: КазНУ им аль-Фараби, 2010. – 16 с.
14. Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Puri I.K. Synthesis of superhydrophobic carbon surface during combustion of hydrocarbons // World (Intern) Conf. on Carbon for Energy Storage / Conversion and Environment Protection «CESEP 2011»: – Vichy (France), 2011. – P. 154.



# ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ НИКЕЛЯ В ПЛАМЕНИ ДЛЯ АНТИОТРАЖАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА

Солнечная энергетика остается одним из перспективных направлений развития альтернативной энергетики. Основным недостатком солнечных элементов остается низкая эффективность преобразования солнечного света в электричество. С развитием нанотехнологий открываются широкие возможности для устранения этого недостатка. Обзор литературы последних лет показывает, что ведутся интенсивные исследования по применению наночастиц для повышения эффективности солнечных элементов. В работе [1] сообщается о повышении оптического поглощения в солнечных элементах покрытых наночастицами серебра. В работе [2] исследовали эффективность антиотражающего покрытия на основе наночастиц золота и серебра. Mokkapati и другие [3] изучили вопросы, связанные с оптимизацией условий поглощения света поверхностью солнечных батарей от ориентации наночастиц металлов. В работе [4] исследовано влияние на выходную мощность кремниевых солнечных элементов наноксидов вольфрама, синтезированных в метан-кислородном пламени.

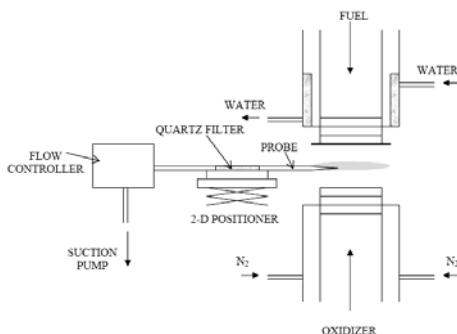
Применение наночастиц в технологических процессах во многом зависит от возможностей методов синтеза, т.е. насколько выбранный метод позволяет производить наночастицы, удовлетворяющие требованиям поставленной практической задачи. Важными основными характеристиками наночастиц являются стабильность, размеры и активность. При синтезе наночастиц в пламенах углеводородов есть возможность задавать синтезируемым наночастицам перечисленные характеристики. Этому способствует возможность варьирования параметрами процесса синтеза, временем нахождения в реакционной зоне пламени различных видов катализаторов и продуктов горения, а также варьирование соотношением C/O, от которого сильно зависят процессы формирования конечных продуктов. В данной работе приведены результаты исследований по синтезу наночастиц оксида никеля на поверхности нихромовой проволоки в пропан-кислородном пламени на встречных струях, которые в дальнейшем применены для повышения эффективности поглощения света в солнечных элементах.



В качестве подложки для роста наночастиц оксидов никеля была использована предварительно обработанная в 25%-м растворе азотной кислоты нихромовая проволока диаметром 0,3 мм. На рисунке 1 приведены схематическое изображение и фотография горелочного устройства установки. Реактор собран из двух полых цилиндров диаметром 150 мм и высотой 80 мм, изготовленных из нержавеющей стали. Цилиндры установлены по вертикальной оси напротив друг друга. С одной стороны установки закреплен механизм, позволяющий плавно перемещать по вертикали закрепленные на ней алундовую трубку и термомпару. Алундовая трубка является держателем для нихромовой проволоки, а термопара, расположенная на одном уровне, позволяет измерять температуру в пламени. Их месторасположение контролируется с точностью до 0,001 мм с помощью катетометра.



а



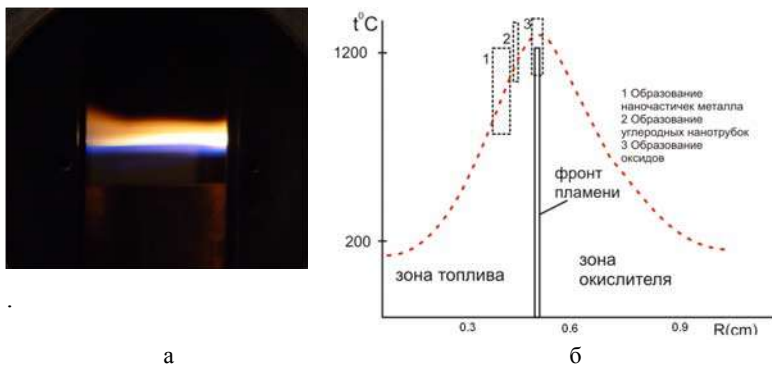
б

**Рис. 1.** Фотография (а) и схема (б) горелки на встречных струях

Расход пропана варьировался от 120-150 см<sup>3</sup>/мин, кислорода – 2500-3500 см<sup>3</sup>/мин. На плоскости соприкосновения пропана и кислорода зажигалось пламя с видимым фронтом по высоте порядка 1 см и по длине 3,5-4,0 см. Отличительной чертой такого пламени является наличие четко разделенных трех основных зон с преобладанием кислорода, топлива и зоной, где протекают основные химические реакции горения (рис. 2). В зоне топлива можно проводить восстановление наночастиц металла, в средней зоне при наличии металлических наночастиц происходит рост углеродных нанотрубок, в зоне окислителя образуются оксиды металлов.

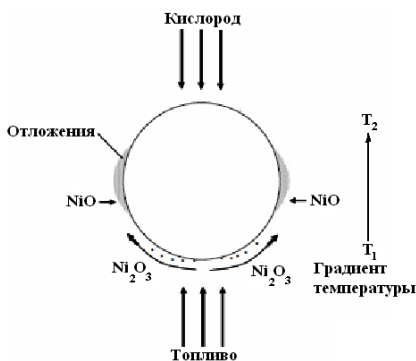






**Рис. 2.** Фотография (а) пропан-кислородного пламени на встречных струях и схема (б) расположения зон по вертикали

В диффузионном пламени на встречных струях градиент температуры по вертикали достигает 1300 К/см [4]. При вводе нихромовой проволоки в зону пламени за счет высокой температуры происходит плавление нановыступов никеля, образующихся после травления азотной кислотой и их окисления до  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  с последующим испарением (рис. 3).

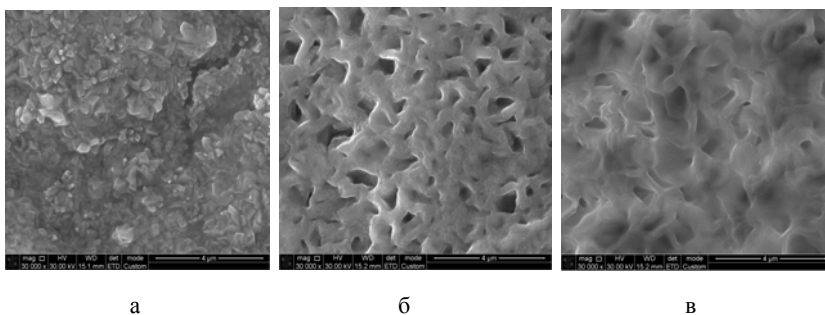


**Рис. 3.** Механизм образования наночастиц оксида никеля в противоточном пламени [4]

За счет высокой теплопроводности поверхности проволоки возникает градиент температур, направленный от нижней более нагретой части проволоки, соприкасающейся с пламенем, в верхнюю часть с меньшей температурой. Испарившиеся наночастицы оксида  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , поднимаясь вверх, кристаллизуются до стабильного оксида  $\text{NiO}$  в более холодной боковой области нихромовой проволоки, и, таким образом, происходит наращивание слоя наночастиц оксида никеля.

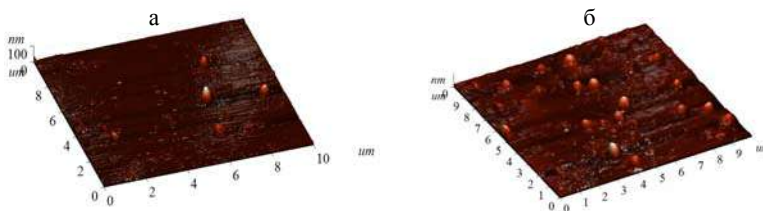


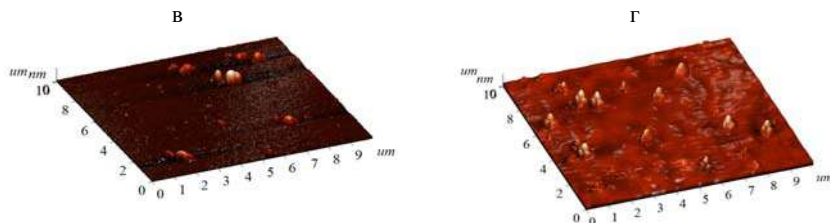
Опираясь на вышеизложенное, можно предположить, что время нахождения нихромовой проволоки в пламени будет оказывать существенное воздействие на размеры образующихся наночастиц оксидов никеля. На рисунке 4 представлены микрофотографии изображения поверхности нихромовой проволоки, обработанной в кислородной зоне диффузионного противоточного пропан-кислородного пламени в течении 5, 10 и 30 секунд. Анализ полученных снимков показывает, что уже при 5-секундной обработке пламенем на поверхности нихромовой проволоки образуются кристаллические структуры. При увеличении времени обработки пламенем происходит постепенное слияние мелких частиц в более крупные. Эта динамика роста хорошо наблюдается на рисунке 4 (б и в).



**Рис. 4.** Микрофотографии (СЭМ) нихромовой проволоки, обработанной в кислородной зоне диффузионного противоточного пропан-кислородного пламени в течении: а – 5 сек; б – 10 сек; в – 30 сек

Наночастицы оксида никеля отделяли с поверхности нихромовой проволоки воздействием ультразвука в течение 10 минут в среде этилового спирта. Полученную суспензию в количестве 0,1 мл наносили на поверхность полированного кремния. После высушивания на поверхности остаются наночастицы оксида никеля, структуру и морфологию которых исследовали на атомно-силовом микроскопе. Микрофотографии полученной структуры и морфологии представлены на рис. 5.





**Рис. 5.** Наночастицы оксида никеля на поверхности кремниевой пластины, полученные при обработке пламенем в течение:  
а – 5 сек, б – 10 сек, в – 20 сек, г – 30 сек

Установлено, что обработка нихромовой проволоки пламенем в течение 10 секунд приводит к образованию наноразмерных частиц, сохраняющих индивидуальность, со средним размером порядка 110–120 нм. При 20-секундной обработке начинается процесс слипания растущих наночастиц и уменьшается разброс по размерам. Обработка пламенем в течение 30 секунд приводит к слиянию нескольких наночастиц в одно целое, при этом происходит рост как по высоте, так и в горизонтальном направлении. Размер наночастиц увеличивается по высоте до 350 нм, а по горизонтали – до 500 нм, и разброс по размерам становится минимальным. Исследования по увеличению времени обработки нихромовой проволоки пламенем показали, что незначительный рост частиц продолжается в течении 2 минут. При этом рост происходит преимущественно не по высоте, а по горизонтали до размеров 700 нм. Последующая обработка пламенем не приводит к ощутимым изменениям размеров и морфологии наночастиц оксида никеля.

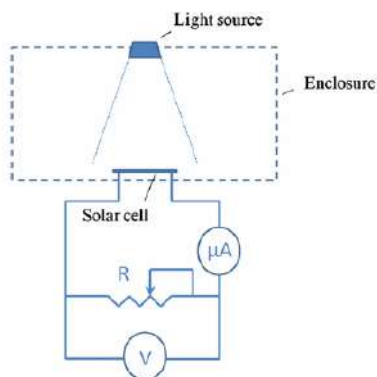
Характер светопропускания по длинам волн вещества, нанесенного на поверхность солнечного элемента, имеет немаловажное значение для его эффективной работы. Исходя из этого, были измерены спектры пропускания покрытия из наночастиц оксида никеля на поверхности кремниевой подложки с концентрацией в  $8 \cdot 10^4$  частиц/см<sup>2</sup> в диапазоне длин волн от 400 нм до 1100 нм. Проведенные исследования показали, что в коротковолновой области наблюдается незначительное уменьшение поглощения, а в видимой и длинноволновой областях коэффициент пропускания достигает до 93%.

Для исследования влияния покрытий из наночастиц оксидов никеля на выходную мощность использовались солнечные элементы площадью в 1 см<sup>2</sup>. Солнечные элементы были изготовлены из монокристаллического кремния, легированного бором р-типа проводимости толщиной в 300 мкм с удельным сопротивлением 10 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100). Фронтальный n-слой формировали термодиффузией PCl<sub>3</sub> при температуре 900°C в течение 20 минут в инертной среде. При



этом формируется р-п-переход с глубиной 0,3 мкм. Равномерное покрытие из наночастиц на поверхности солнечного элемента создавалось путем нанесения суспензии наночастиц в этаноле. Для покрытия одного солнечного элемента требовалось до 0,1 мл суспензии.

Установка для измерений электрических свойств солнечного элемента состоит из камеры, покрытой снаружи светонепроницаемой тканью для исключения попадания механической пыли и источников излучения извне (рис. 6). В качестве источника света использовалась галогенная лампа, излучающая свет, близкий к солнечному спектру. Солнечный элемент крепится на специальном столике, устройство которого позволяет повторять измерения с большой точностью при замене исследуемого образца. Значения тока и напряжения регистрировали мультиметром с точностью  $\pm 0,5\%$ .



**Рис. 6.** Схема установки для измерений электрических свойств солнечного элемента

Исследования влияния наночастиц оксидов никеля на эффективность повышения выходной мощности кремниевых солнечных элементов проводили при трех разных плотностях частиц оксида никеля на поверхности: низкая плотность –  $4 \cdot 10^4 \text{ см}^2$ , средняя плотность –  $6 \cdot 10^4 \text{ см}^2$ , высокая плотность –  $8 \cdot 10^4 \text{ см}^2$ . Результаты исследования свойств исходного солнечного элемента и с нанесенным покрытием из наночастиц оксидов никеля приведены в таблице 1 и на рис. 7 [6].

Как видно из результатов, приведенных в таблице 1, улучшение характеристик солнечного элемента напрямую зависит от плотности наночастиц оксида никеля на его поверхности. Лучшие результаты получены при высокой плотности наночастиц оксидов никеля после



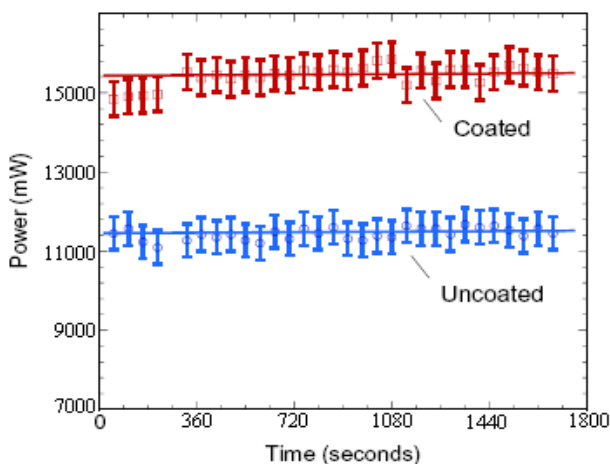
обработки поверхности солнечного элемента импульсным отжигом. Рабочие характеристики солнечного элемента при коэффициенте заполнения элемента 0,75 повысились до значений: выходное напряжения до 4–7%, ток короткого замыкания – до 20-28%, КПД – на 2÷3%.

Таблица 1

**Параметры солнечного элемента до и после нанесения наночастиц оксидов никеля с различной плотностью**

№ пп	Вид солнечного элемента	Площадь, см <sup>2</sup>	Плотность, частиц/см <sup>2</sup>	Ток короткого замыкания, мА/см <sup>2</sup>	Напряжение холостого хода, мВ	КПД, при коэфф. заполнения 0,75
1	Исходный солнечный элемент	1,0	-	22	500	8,25
	После нанесения металлоксидной пленки	1,0	$4 \cdot 10^4$	23	516	8,901
	После импульсного отжига в течение 5 сек	1,0	$4 \cdot 10^4$	27	520	10,53
2	Исходный солнечный элемент	1,0	-	20	496	7,44
	После нанесения металлоксидной пленки	1,0	$6 \cdot 10^4$	24	528	9,504
	После импульсного отжига в течение 5 сек	1,0	$6 \cdot 10^4$	24	520	9,36
3	Исходный солнечный элемент	1,0	-	21	520	8,19
	После нанесения металлоксидной пленки	1,0	$8 \cdot 10^4$	26	548	10,686
	После импульсного отжига в течение 5 сек	1,0	$8 \cdot 10^4$	27	556	11,259



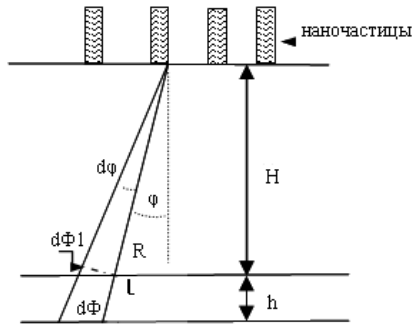


**Рис. 7.** Выходная мощность исходного солнечного элемента и покрытого наночастицами оксида никеля [6]

Проведем оценку влияния дифракции на повышение КПД солнечного элемента, покрытого наночастицами оксида никеля [7].

Настоящая модель служит для оценки влияния дифракции на величину поглощения и отражения поверхностью кремниевой подложки, покрытой наночастицами оксида никеля для объяснения механизма влияния наночастиц оксида никеля на увеличение КПД солнечных элементов. Отметим, что воздействие солнечного света не активизирует процесс взаимодействия между подложкой и оксидом никеля. Ранее нами [5] установлено, что наночастицы оксида никеля не являются фотолуменаторами.

Размеры наночастиц соизмеримы с длинами волн солнечного света, что существенно при рассмотрении данных оптических явлений, т.е. оптические явления описываются не геометрической, а волновой оптикой. Для упрощения рассмотрим явление дифракции с участием наночастиц без учета отраженных волн, и расчеты произведем по аналогии с теорией дифракционной решетки. Поглощение света подчиняется закону Ламберта-Буггера. Однако при малой толщине поглощающего слоя солнечного элемента зависимость из экспоненциальной переходит в линейную. Это положение можно применить для наших образцов, толщина которых составляет не более 100 мкм. Рассмотрим модель, представленную на рисунке 6, касающуюся доставки и поглощения солнечного света на некоторой толщине  $h$ , внутри кремниевой подложки.



**Рис. 8.** Явление дифракции с участием наночастиц оксида никеля на процессы доставки и поглощения солнечного света в кремниевой подложке

По определению, сила света  $I(\varphi)$  равна:

$$I(\varphi) = \Delta\Phi / \Delta\Omega, \quad (1)$$

где  $\Delta\Phi$  – поток света,  $\Delta\Omega$  – пространственный угол. При этом

$$\Delta\Omega = \Delta S / R^2 = a \cdot R \cdot d\varphi / R^2 = a \cdot d\varphi / R, \quad (2)$$

где  $a$  – боковая ширина света.

Заменяя обозначение  $\Delta\Phi$  на  $d\Phi_{\text{пад}}$  и исходя из формул (1) и (2), получим:

$$d\Phi_{\text{пад}} = I(\varphi) \cdot d\Omega = I(\varphi) \cdot a \cdot d\varphi / R = I(\varphi) \cdot a \cdot d\varphi / R(\varphi), \quad (3)$$

где  $d\Phi_{\text{пад}}$  – падающий поток света.

Таким образом, принимая линейную зависимость поглощения света (Ламберта-Буггера) при  $\kappa \cdot L \ll 1$ , получим:

$$d\Phi_{\text{погл}} = -\kappa \cdot L \cdot d\Phi_{\text{пад}}, \quad (4)$$

где  $d\Phi_{\text{погл}}$  – поток поглощенного света,  $L$  – длина пути поглощения,  $\kappa$  – коэффициент поглощения света.

Тогда, учитывая  $L = h / \cos\varphi$ ,  $R(\varphi) = H / \cos\varphi$  и исходя из формул (3) и (4), получим:



$$d\Phi_{\text{погл}} = -\kappa \cdot l \cdot d\Phi_{\text{пад}} = -\kappa \cdot L \cdot I(\varphi) \cdot a \cdot d\varphi / R(\varphi) = -\kappa \cdot h / \cos\varphi \cdot I(\varphi) \cdot a \cdot d\varphi / (H / \cos\varphi) = -\kappa \cdot h \cdot I(\varphi) \cdot a \cdot d\varphi / H = -\kappa \cdot h \cdot d\Phi_{\text{пад}},$$

Учитывая независимость  $\kappa$  и  $h$  от  $\varphi$  и интегрируя по  $\varphi$ , окончательно получим:

$$\Phi_{\text{погл}} = -\kappa \cdot h \cdot \Phi_{\text{пад}}, \quad (5)$$

где,  $\Phi_{\text{погл}}$  – итоговая сумма поглощенного света,  $\Phi_{\text{пад}}$  – общая сумма падающего света.

Выведенная формула показывает, что суммарное поглощение света не зависит от угла дифракции, а зависит только от коэффициента поглощения, толщины поглощающего слоя и общей суммы падающего потока света.

Вышеприведенные оценочные расчеты показывают, что явление дифракции, происходящее с участием нанесенных на поверхность наночастиц оксида никеля, не может существенно повлиять на величину поглощения света. Относительное повышение КПД солнечных элементов, покрытых наночастицами оксидов никеля, при исключении явления дифракции может быть объяснено явлением интерференции отражаемых лучей света.





## Литература

1. Moulin E., Sukmanowski J., Schulte M., Gordijn A., Royer F.X., Stiebig H. Thin-film silicon solar cells with integrated silver nanoparticles. *Thin Solid Films* 2008;516:6813–7.
2. Jung Woo Leem, Jae Su Yu, Young Min Song, and Yong Tak lee. Influence of tching process parameters on the antireflection property of si swss by thermally dewetted ag and Ag/SiO<sub>2</sub> nanopatterns. *Phys. Status Solidi A*, 1–6 (2011) / DOI 10.1002/pssa.201127010
3. Mokkaṡati S., Beck F.J., Polman A., Catchpole K.R. Designing periodic arrays of metal nanoparticles for light-trapping applications in solar cells. *Appl Phys Lett* 2009;95:053115.
4. Kuznetsov I.A., Greenfield M.J., Mehta Y.U., Merchan-Merchan W., Salkar G., Saveliev A.V., Increasing the solar cell power output by coating with transition metal-oxide nanorods // *Applied Energy* 88 (2011) 4218-4221.
5. Mansurov Z.A., Auyelkhankyzy M., Lesbayev B.T., Chenchik D.I., Dikhanbayev K., Prikhodko N.G., Taurbayev T.I., Saveliev A.V. Increase of the Power of Solar Elements Based on Nanoparticles of Nickel Oxides Synthesized in Flame // *Advanced Materials Research*. – 2012. - V. 486. - P. 140-144.
6. Dikhanbayev K.K., Auyelkhankyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Mansurov B.Z., Lesbayev A.B., Taurbayev T.I., Mansurov Z.A. Antireflection Coating Based on Nanopatrticles of Nickel Oxide // *The First Intern. Conf.: Photocatalysis and Solar Energy Conversion: Development of Materials and Nanomaterials*. - Daejeon, South Korea, 2012. – P. 67.
7. Алиев Е.Т., Мансуров З.А., Смагулова Г.Т., Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Диханбаев К.К. Антиотражающее покрытие на основе наночастиц оксидов никеля // IX межд. конф.: «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». - Астрахань, 2012. – С. 21-30.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
Введение .....	4
<b>Глава 1. Феноменология сажеобразования .....</b>	<b>7</b>
1.1 Порог сажеобразования .....	7
1.2 Влияние давления на процесс сажеобразования .....	11
1.3 Сажеобразование в дизельных двигателях .....	16
Литература .....	21
<b>Глава 2. Механизм сажеобразования .....</b>	<b>24</b>
2.1 Полииновая модель сажеобразования .....	27
2.2 Полиароматическая модель сажеобразования .....	29
2.2.1 Образование первого ароматического кольца .....	34
2.3 Ионная модель сажеобразования .....	38
2.4 Детальное моделирование образования ПЦАУ и сажи .....	46
2.5 Некоторые наблюдения начала образования сажи .....	48
2.6 Кинетика сажеобразования .....	51
Литература .....	55
<b>Глава 3. Холоднопламенное сажеобразование при горении углеводородов и структура фронта пламени .....</b>	<b>61</b>
3.1 Методика эксперимента и методы анализа .....	62
3.2 Рентгенография частиц сажи .....	63
3.3 Образование ПЦАУ в низкотемпературных сажистых пламенах .....	64
3.4 Сажеобразование в электрическом поле .....	65
3.5 Парамагнетизм сажевых частиц .....	66
Литература .....	69
<b>Глава 4. Сажеобразование в пламени с воздействием электрического поля .....</b>	<b>70</b>
4.1 Электрические свойства пламени .....	70
4.1.1 Ионизация и ионообразование в пламени .....	70
4.1.2 Собственное электрическое поле пламени .....	73
4.1.3 Механизм влияния внешнего электрического поля на процессы в пламени .....	76
4.2 Влияние электрического поля на сажеобразование .....	83
4.3 Сажеобразование в пламени с воздействием электрического поля при низком давлении .....	87
4.3.1 Изменение формы пламени и осаждение частиц .....	90
4.3.2 Выход сажевых частиц .....	96
4.3.3 Выход полициклических ароматических углеводородов .....	100
4.3.4 Размер и распределение по размерам частиц сажи .....	103
4.3.5 Рентгеноструктурные характеристики частиц сажи .....	111
Литература .....	122



<b>Глава 5. Образование фуллеренов в пламенах</b>	126
5.1 Основные аллотропные модификации углерода	126
5.2 Структура фуллеренов	128
5.3 Свойства фуллеренов	131
5.4 Области применения фуллеренов	139
5.5 Методы идентификации фуллеренов	147
5.6 Методы получения фуллеренов	153
5.7 Синтез фуллеренов в пламени	167
5.8 Синтез фуллеренов в пламени с воздействием электрического поля при низком давлении	187
5.9 Механизм образования фуллеренов	206
Литература	222

<b>Глава 6. Образование углеродных нанотрубок в пламенах</b>	234
6.1 Структура углеродных нанотрубок	234
6.2 Свойства углеродных нанотрубок	244
6.3 Области применения углеродных нанотрубок	253
6.4 Методы идентификации углеродных нанотрубок	267
6.5 Методы получения углеродных нанотрубок	278
6.6 Синтез углеродных нанотрубок в пламени	288
6.6.1 Синтез одностеночных углеродных нанотрубок в пламени	299
6.6.2 Синтез углеродных нанотрубок в пламени без катализатора	307
6.7 Синтез углеродных нанотрубок в пламени с воздействием электрического поля	309
6.8 Механизм образования углеродных нанотрубок	317
6.9 Образование в пламени слоистых графеновых пленок	329
Литература	333

<b>Глава 7. Образование супергидрофобной сажевой поверхности в пламени</b>	348
7.1 Гидрофобные и гидрофильные свойства материалов	348
7.2 Синтез гидрофобной сажи в пламени	350
7.3 Синтез гидрофобной сажи в пламени с воздействием электрического поля	359
7.4 Электронно-микроскопические исследования образцов гидрофобной сажи, полученной в пламени	365
Литература	369

<b>Глава 8. Получение наночастиц оксидов никеля в пламени для антиотражающего покрытия солнечного элемента</b>	370
Литература	380



*Научное издание*

*Зулхаир Аймухаметович Мансуров  
Николай Георгиевич Приходько  
Алексей Владимирович Савельев*

**ОБРАЗОВАНИЕ ПЦАУ, ФУЛЛЕРЕНОВ,  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И  
САЖИ В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ**

Монография

Редактор: *Г. Бекбердиева*  
Компьютерная верстка *Г. Шаккозовой*  
Дизайнер обложки *В.И. Щербак*

**ИБ № 5794**

Подписано в печать 18.05.2012. Формат 60х84 1/16.

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Объем 23,97 п.л. Тираж 500 экз. Заказ № 519.

Издательство «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби.

050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.

Отпечатано в типографии издательства «Қазақ университеті»

