

Н. Г. ПРИХОДЬКО, Б. Т. ЛЕСБАЕВ, З. А. МАНСУРОВ

ОБРАЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРНОВ В ПЛАМЕНИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

Исследовано влияние газового разряда постоянного электрического поля отрицательной полярности на выход фуллеренов в диапазоне напряжений $U=0,5 \dots 20$ кВ при горении предварительно перемешанного бензол/кислород/аргонового пламени в условиях, соответствующих максимальному выходу фуллеренов без воздействия разряда. Установлено, что выход фуллеренов повышается при наложении электрода (игла или кольцо) непосредственно на пламя в области тлеющего разряда. Показано, что наиболее эффективно воздействует на выход фуллеренов электрод в форме кольца при его наложении на среднюю зону пламени. Максимальный выход фуллерена C_{60} при этом составил $\beta = 16\%$.

Фуллерены, а также их производные являются перспективными нанообъектами для создания новых материалов с различными свойствами: полупроводников, сегнетоэлектриков, сверхпроводников. Кроме того, существует множество других областей использования применения фуллеренов – оптоэлектроника, химия, фармакология и др. Однако широкое применение фуллеренов сдерживается низкой производительностью методов их получения. Поэтому важной задачей в настоящее время является создание эффективного управляемого синтеза фуллеренов.

Преимущественным способом промышленного получения фуллеренов является дуговой способ испарения графита, дающий 10–15% выхода фуллеренов из 30–40% образующейся сажи [1]. Фактически на образование фуллеренов идет примерно 3–4% испаряющегося углеродного материала, что с учетом расходов на очистку приводит к сильному удорожанию фуллеренов. Поэтому наряду с дуговым способом интенсивное исследуются другие способы производства фуллеренов: лазерное распыление графита (выход незначителен), пиролиз ацетилена

(выход до 2% из образующейся сажи), получение в пламени (выход до 20%), подача углеродного порошка в плазму (выход до 7%), испарение графита сфокусированным солнечным излучением (выход незначителен), химический способ синтеза (в стадии разработки) [1].

Перспективным способом производства фуллеренов, по мнению ряда авторов, является метод их получения в пламени [2–5]. Однако, несмотря на кажущуюся простоту и энергетическую выгоду этого метода получения фуллеренов по сравнению с дуговым способом, он пока широко не применяется, так как проблемы повышения выхода фуллеренов за счет изменения параметров пламени при традиционном способе организации горения углеводородов аналогичны проблемам, возникающим при оптимизации дугового способа [1]. При этом образующаяся в процессе горения сажа помимо фуллеренов содержит полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ): пирен, флуорантен, коронен, антантрен, 1,12-бензперилен и др., которые, как и фуллерены, хорошо растворяются в полярных растворителях. Последующее отделение фуллеренов от побочных продуктов – довольно сложная задача, на решение которой затрачивается почти 85% стоимости фуллеренов.

Определено [4, 5], что наиболее предпочтительным топливом, дающим наибольший выход фуллеренов, является бензол. Установлены параметры процесса горения, обеспечивающие максимальный выход фуллеренов [5]: $P=38\text{--}40$ Торр, $C/O=1,0\text{--}1,1$, содержание аргона от объема горючей смеси – 10% [4]; $P=37,5$ Торр, $C/O=0,959$, содержание гелия – 25%. Исследования [6] выявили наличие двух пиков по выходу фуллеренов в предварительно подготовленных ламинарных пламенах. Второй пик, находящийся на расстоянии 68–70 мм по высоте пламени, совпадал с максимумом температуры и давал значительно больший выход фуллеренов. Выход фуллеренов находился в пределах 12–20 % от массы образующейся сажи, что составляло примерно 0,5% всего подаваемого углерода (в пересчете на весь углерод) и это на порядок хуже, чем в дуге. На основе полученных результатов сделан вывод [1], что при традиционном способе организации горения использование предварительно перемешанного ламинарного «плоского» пламени для промышленного получения фуллеренов неконкурентоспособно, так как абсолютная скорость образования фуллеренов при исследованных режимах получается очень низ-

кой (до 0,5 г/ч для горелки диаметром 100 мм) и значительно проигрывает современным дуговым плазменным реакторам.

Для увеличения выхода фуллеренов при горении предлагаются различные способы модернизации [1]: применение топлива с большим отношением С/Н, чем у бензола; введение в зону образования фуллеренов дополнительных реагентов, например C_2H_2 ; воздействие на пламя газового разряда и др. Реализация этих методов в промышленных масштабах получения фуллеренов требует значительного количества научных исследований и экспериментальных проверок.

Установлено [8–10], что эффективные методы синтеза фуллеренов плазменные. Область, в которой образуются фуллерены, всегда частично ионизованная, а предшественники фуллеренов имеют заряд. Экспериментально [11, 12] и теоретически [12–14] установлено влияние электронной плотности на увеличение выхода фуллеренов в плазме, возникающей при электрической дуге. Эффективно фуллерены образуются при наличии в плазме самопроизвольной или вынужденной ионизационной неустойчивости, сопровождающейся изменением концентрации электронов, например в пределах $10^{10}\text{--}10^{11}$ см⁻³ [13]. При этом изменение концентрации электронов оказывает наибольшее влияние на те реакции, в которых разница размеров реагирующих кластеров максимальна. Это означает, что вариации заряда будут наиболее существенно воздействовать на заключительные стадии роста фуллерена C_{60} путем присоединения малых кластеров C_2 [13, 14].

Хотя условия образования фуллеренов в пламени отличаются от таковых в электрической дуге, у них есть общее начало – наличие ионизованных исходных продуктов. Формирование фуллеренов в пламени также сопровождается наличием положительно и отрицательно заряженных ионов и свободных электронов [12, 15–18]. Меняя концентрацию электронов и температуру пламени, можно создавать условия, оптимальные для синтеза фуллеренов. Этого явления можно достичь, воздействуя на пламя электрическим полем, которое способно как повышать температуру пламени [19], так и изменять степень его ионизации. Однако вопрос о влиянии газового разряда на пламя для инициирования выхода фуллеренов недостаточно исследован и освещен в литературе.

Настоящая работа является продолжением цикла работ [20, 25–27], проводимых авторами по оп-

тимизации выхода фуллеренов при изменении параметров горения и газового разряда. В связи с изложенным целью настоящей работы являлось исследование влияния типа газового разряда, вида электрода и межэлектродного расстояния на эффективность выхода фуллеренов в процессе горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились при горении предварительно перемешанного бензол/кислород/аргонного пламени для условий, соответствующих максимальному выходу фуллеренов [4]: С/O=1,0, 10 % аргона, давление Р=40 Торр. В наших экспериментах стабильное и устойчивое горение наступало при скорости выхода горючей смеси из горелки $V=16,9-18,4$ см/с. Горелочное устройство было выполнено из кварцевого стекла (рис. 1, а, б), внутри которого размещалась перфорированная горелка, имеющая форму цилиндра (рис. 1, а, поз. 2).

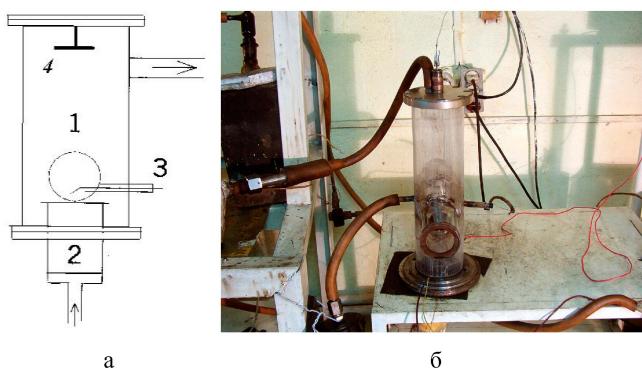


Рис. 1. Горелочное устройство: а – схема;
б – фотография

Разряд зажигался между двумя электродами. Верхний электрод был изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром $\varnothing 1$ мм и имел на конце форму иглы (острие) или кольца ($\varnothing 41$ мм) (рис. 1, а, поз. 4).

Электрод в форме кольца был выбран из расчета, что такая форма в наименьшей степени вносит возмущения в пламя и им можно непосредственно опоясывать пламя на разной высоте. Игла, как и кольцо, вносит наименьшие возмущения в пламя, и ее можно погружать по центру пламени на разную глубину. Возле иглы создается наибольшая плотность носителей заряда, что увеличивает скорость ионизационных процессов, и генерируется лавинно-стремительный нестационарный коронный разряд.

Роль нижнего электрода выполняла горелка (рис. 1, а, поз. 2). Расстояние между электродами

изменялось в диапазоне $L=4-18$ см (для кольца – $L=4$ и 6 см). Напряжение на электроды подавалось от высоковольтных источников постоянного тока типа БВ-9,0-1,5 (слаботочный) и типа БП-0,25 (высокоточный, с током короткого замыкания 600 мА) отрицательной («минус» на верхнем электроде – « μ ») или положительной («плюс» на верхнем электроде – « \pm ») полярности в диапазоне $U=0,5-20$ кВ. В зависимости от прикладываемого напряжения и расстояния между электродами, возникал газовый разряд разного типа. Тип разряда определялся по средней величине тока в межэлектродном пространстве (табл. 1). Типичная качественная вольт-амперная характеристика газового разряда [21] и фотография вида тлеющего разряда приведены на рис. 2.

Таблица 1. Диапазон значений напряжения и тока, определяющие тип газового разряда

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

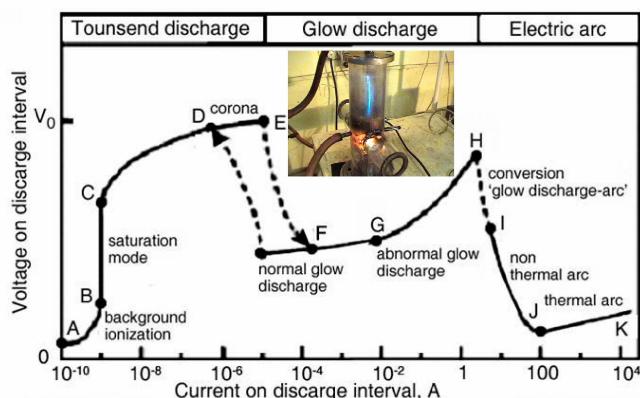


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика газового разряда постоянного тока и фотография тлеющего разряда

С применением разных типов газовых разрядов наряду с повышением плотности электронов в пламени создавались температурные условия как можно в большем объеме, соответствующие второму пику по выходу фуллеренов, – $T=1350-1550$ °C [7].

Температура пламени контролировалась пирометром типа «Проминь», имеющим температурный диапазон измерения $T=850-5500$ °C. Максимальная температура пламени при отсутствии электрического поля не превышала $T=950$ °C.

Слаботочный источник тока обеспечивал весь диапазон напряжений (от 0,5 до 20 кВ) при максимальной величине тока, равной 4 мА. При этом на-

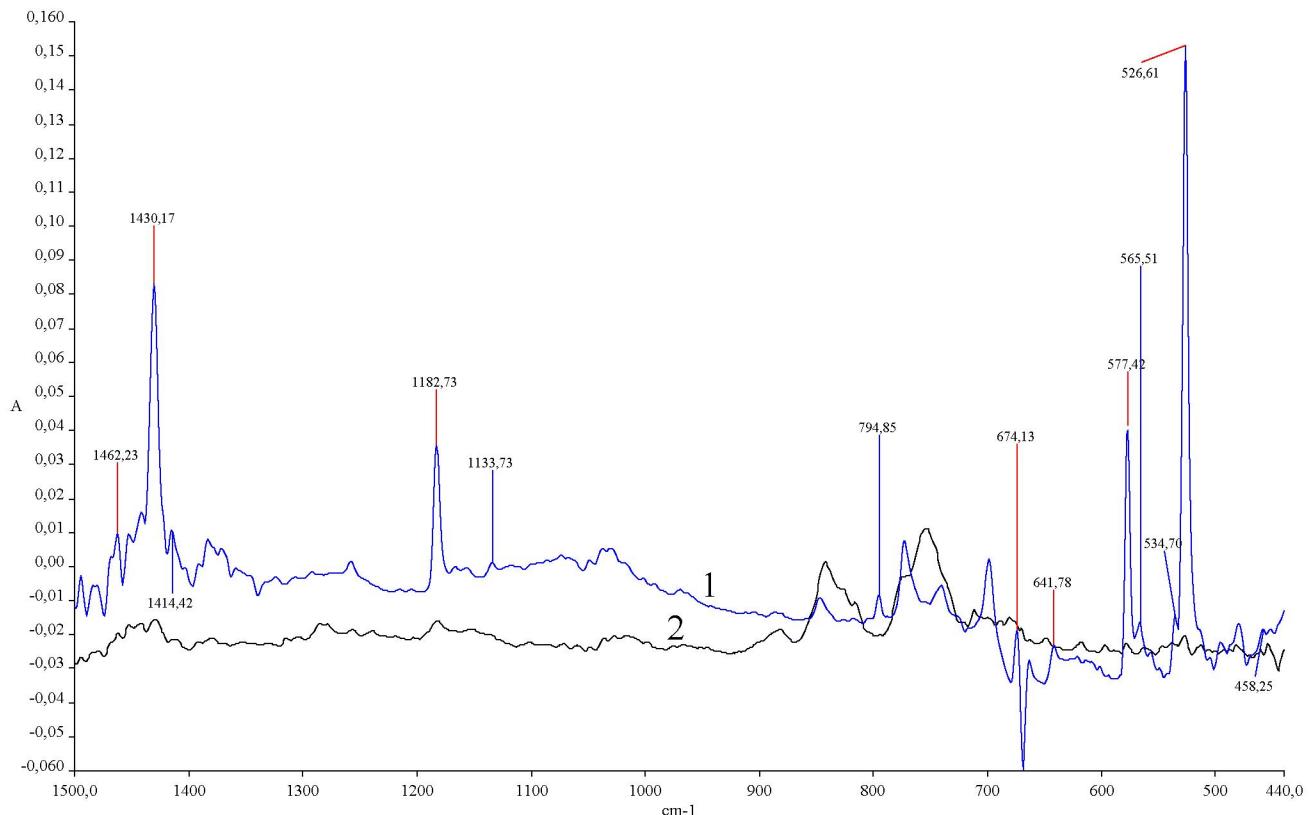


Рис. 3. ИК - спектры экстрактов сажи: 1 – эталонный образец фуллеренов C_{60} и C_{70} ; 2 – без воздействия газового разряда

блюдалось незначительное усиление свечения пламени с повышением температуры до 1000 °С. Высокоточный источник постоянного тока имел стабилизированное выходное напряжение 7 кВ и обеспечивал величину тока до 10 мА. Температура пламени в этом случае повышалась до 1250 °С, что сопровождалось значительным увеличением его свечения. Периодически через пламя проскакивали стримеры, что характеризовало развитие неустойчивости в разряде, обусловленное локальным перегревом пламени и уменьшением в этой области электрического сопротивления. Возникала так называемая ионизацияно-перегревная неустойчивость [17], которая приводила к нарушению диффузности разряда и его кратковременному «шнуркованию», но без перехода в дуговой разряд.

Эксперименты проводились при отрицательной полярности, так как ранее проведенные исследования показали, что при отрицательной полярности верхнего электрода выход фуллеренов идет более интенсивно [20].

Длительность одного эксперимента составляла 20 мин. После завершения эксперимента сажа собиралась с внутренней поверхности горелочного устройства, фильтра-сажесборника и исследова-

лась. В наших экспериментах мы исследовали сажу из фильтра-сажесборника, полученную суммарно за весь эксперимент, что наиболее важно с точки зрения промышленного получения фуллеренов. Для идентификации фуллеренов образцы сажи в количестве $m_c = 100$ мг подвергались холодной экстракции в среде бензола в течение 72 ч, а затем полученный экстракт исследовали на спектрометре ИК-фурье фирмы PERKIN ELMER. Полученные спектры экстрактов сажи сравнивались с эталонным спектром смеси фуллеренов C_{60} (80%) и C_{70} (20%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выход фуллеренов без воздействия газового разряда. Эксперименты, проведенные без воздействия на пламя газового разряда, не дали существенного выхода фуллеренов. Анализ спектров поглощения образцов сажи показал, что длины волн, соответствующие фуллеренам C_{60} и C_{70} , проявляются с малой интенсивностью (рис. 3, кр. 2).

Максимальный выход растворимой части из образцов сажи составил $\alpha_{\max} = 22,55\%$ (выход сажи $m_c = 0,5958$ г, удельный выход сажи $q = 29,79$ мг/мл).

Кроме фуллеренов в экстракте присутствовала смесь полициклических ароматических углеводоро-

дов (ПЦАУ). Были идентифицированы такие соединения, как пирен, флуорантен, коронен, антантрен, 1,12-бензперилен. Соответствие экспериментальных и эталонных длин волн спектров поглощения фуллеренов и ПЦАУ показано в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и эталонных длин волн спектров ПЦАУ и фуллеренов

Фуллерены	Экстракт, λ , см ⁻¹	Эталон, λ , см ⁻¹
C ₆₀	528, 578, 1183, 1429	528, 577, 1183, 1429
C ₇₀	457, 538, 563, 578, 679, 798, 1136, 1414, 1430, 1460.	458, 535, 565, 578, 642, 674, 795, 1134, 1414, 1430, 1460.
	ПЦАУ	
Пирен	711, 755, 842, 1183	710, 750, 840, 1190
Флуорантен	618, 755, 775, 827	615, 750, 775, 825
Коронен	543, 842, 1314	545, 850, 1313
Антантрен	690, 775, 880	690, 762, 877
1,12- бензперилен	755, 775, 817, 842	645, 750, 765, 817, 845

Дальнейшие исследования были направлены на повышение выхода фуллеренов путем воздействия на пламя газового разряда.

Выход фуллеренов с воздействием газового разряда при L=18 см. Исследования в области темного, коронного и тлеющего разрядов при межэлектродном расстоянии L=18 см при электродной системе «игла–плоскость» также не дали существенного увеличения выхода фуллеренов (рис. 4, кр. 2, 3, 4).

Выход растворимой части из образцов сажи при этом уменьшился по сравнению с выходом без воздействия газового разряда и составлял при темном и коронном разрядах соответственно: $\alpha_{\max} = 11,15\%$ ($m_c = 0,694$ г, $q = 34,7$ мг/мл); $\alpha_{\max} = 2,75\%$ ($m_c = 0,5994$ г, $q = 29,97$ мг/мл), а при тлеющем разряде – $\alpha_{\max} = 7,12\%$ ($m_c = 0,5794$ г, $q = 28,97$ мг/мл).

При темном разряде, который является слаботочным, плотность пространственного заряда мала и составляет $\sim 10^5 \div 10^7$ см⁻³ [11]. Известно [22], что если плотность заряженных частиц в газе очень мала, то они взаимодействуют в основном с нейтральными частицами. Подобное 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. Используя известное уравнение Пуассона, можно оценить плотность заряженных частиц в режиме темного разряда [22]: $dE/dz = 4\pi\rho$. Напряженность поля пространственного заряда есть $E^* \sim 4\pi\rho d$ или $U^* \sim 4\pi\rho d^2 = 4\pi n_e^* e d^2$. Отсюда для 18-см промежутка, к которому приложено напряжение $U^* = 0,5$ кВ, имеем

$$n_e^* \sim \frac{U^*}{4\pi e d^2} \sim \frac{500/300}{4 \cdot 3,14 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 18^2} = 9 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}.$$

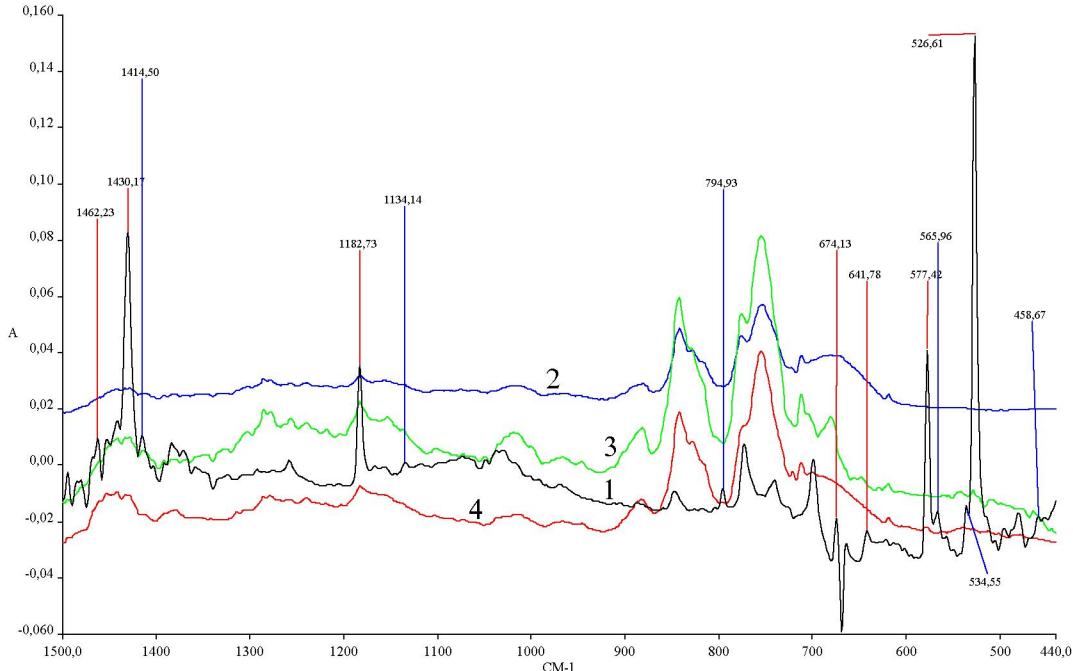


Рис. 4. ИК-спектры экстрактов сажи: 1 – эталонный образец фуллеренов C₆₀ и C₇₀; 2 – при темном разряде (U_{xx} = 0,5 кВ, I = 5x10⁻⁴ мА); 3 – при коронном разряде (U_{xx} = 2 кВ, I = 1x10⁻² мА); 4 – при тлеющем разряде (U_{xx} = 20 кВ, I = 4 мА)

Здесь ρ – плотность заряда; $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ – заряд электрона; d – межэлектродное расстояние, см; $1B=1/300$ абс. ед. (СГСЭ) – соотношение единиц; n^* – фиксированное значение плотности электронов, см^{-3} .

Очевидно, что такая плотность заряженных частиц недостаточна, чтобы при межэлектродном расстоянии в 18 см эффективно влиять на образование фуллеренов. Тем более что в работе [14] на основе анализа сделан вывод о существовании оптимальной плотности свободных электронов, обеспечивающих максимум выхода фуллеренов, которая составляет $\sim 10^9 \text{ см}^{-3}$. Хотя этот вывод указывает лишь на тенденцию процессов, происходящих при синтезе фуллеренов в дуговом разряде, и абсолютные величины выхода фуллеренов чрезвычайно сильно зависят от реакционной способности кластеров и профиля гидродинамических параметров течения, в первом приближении его можно применить при синтезе фуллеренов в пламени.

Коронный разряд возникает на границе перехода темного разряда в тлеющий и представляет собой нестационарный разряд, который образуется при большой кривизне поверхности электрода, например у острия. Главной особенностью этого разряда является то, что ионизационные процессы сопровождаются свечением у острия и происходят не по всей длине промежутка, а только в небольшой его части вблизи коронирующего электрода – острия. В коронном разряде электрическая энергия преобразуется преимущественно главным образом, в тепловую – в соударениях ионы отдают энергию своего движения нейтральным молекулам газа. В экспериментах при $L=18$ см температура пламени при коронном разряде практически не возрастила.

Используя соотношение (1), можно приближенно оценить плотность пространственного заряда при коронном разряде:

$$n_e^* \sim \frac{U^*}{4\pi e d^2} \sim \frac{2000/300}{4 \cdot 3,14 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 18^2} = 3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}.$$

Полученное значение $n^* = 3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ также не обеспечивает увеличение выхода фуллеренов.

Тлеющий разряд имеет сложную структуру, кроме того, в нем отсутствует равновесие по заряженным частицам – электронам и ионам, которые и обеспечивают инициирование химических превращений [22]. В экспериментах тлеющий разряд возникал в виде светящегося колеблющегося шнура голубоватого цвета диаметром 3–10 мм, соединя-

ющего верхний электрод с нижним, через пламя (см. рис. 2). Четкого разделения тлеющего разряда по областям, которое обычно возникает при давлении в системе $P < 5$ Торр, не наблюдалось. В наших условиях эксперимента при давлении в системе $P = 40$ Торр все прикатодные области стягивались к катоду, а положительный светящийся столб, занимающий почти всю длину горелочного устройства, представлял собой низкотемпературную плазму с почти хаотическим движением заряженных частиц и играл в основном роль проводника, переносящего ток от анодного слоя к катодному [22]. Свечение в положительном столбе происходит за счет рекомбинации электронов с положительными ионами. При напряжении $U \geq 10$ кВ в начале эксперимента 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 10^8 – 10^9 см^{-3} [22]. Воздействие тлеющего разряда не привело к сильному повышению температуры пламени ($T \geq 1000^\circ\text{C}$), а значительная плотность электронов возникла только в начале эксперимента и в очень узкой области действия стримера, что не обеспечивало достаточно выгодных условий для образования фуллеренов.

Эксперименты, проведенные с приближением катода к аноду на расстояния $L_i = 10, 9$ и 8 см, не дали положительного результата, т.е. выход фуллеренов не возрос, и результаты были аналогичны описанным выше.

Как известно [21, 22], в тлеющем разряде лавинная ионизация происходит в основном в темном катодном пространстве, где энергия электронов переваливает за максимум свечения возбуждения и достигает потенциала ионизации, что сопровождается появлением большинства ионов. Поэтому, чтобы использовать все преимущества тлеющего разряда, последующие эксперименты проводили при непосредственном наложении электродов на пламя, т.е. с приближением электродов на расстояние возможного использования процессов, происходящих в прикатодной области.

Выход фуллеренов с воздействием газового разряда непосредственно на пламя при $L=6$ и 4 см. В данной серии экспериментов верхний электрод, выполненный в форме кольца или иглы, накла-

Таблица 3. Выход сажи, фуллерена C_{60} и растворимой части в зависимости от формы электрода, межэлектродного расстояния L , напряжения холостого хода $U_{x.x.}$ и тока газового разряда I

Параметры	Условия эксперимента							
	$L=6$ см, $I=6,6$ мА, $U_{x.x.}=7$ кВ		$L=4$ см, $I=7$ мА, $U_{x.x.}=7$ кВ		$L=6$ см, $I=4,5$ мА $U_{x.x.}=12,5$ кВ	$L=4$ см, $I=4$ мА, $U_{x.x.}=7$ кВ	$L=1$ см, $I=3,8$ мА, $U_{x.x.}=5$ 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
Удельный выход сажи, мг/мл	29,39	19,13	17,11	11,23	24,55	18,11	26,42	29,79
Выход растворимой части, %	65,64	47,54	42,15	62,56	36,68	40,81	24,79	22,55
Выход C_{60} , %	5	14	13	16	2	4	1	<1

дывался непосредственно на верхнюю часть пламени ($L=6$ см), на среднюю часть пламени ($L=4$ см) и на предпламенную зону ($L=1$ см). Исследования проводились в области тлеющего разряда. Анализ экстрактов сажи методом ИК-спектроскопии показал, что длины волн, соответствующие фуллеренам C_{60} и C_{70} , проявлялись все без исключения.

Обработка экспериментальных данных по определению выхода фуллерена C_{60} выявила преимущество кольцевого электрода по сравнению с иглой и показала, что наибольший выход фуллерена C_{60} ($\beta=16\%$) наблюдался при его наложении на среднюю часть пламени (табл. 3).

Наименьший выход фуллерена C_{60} ($\beta=1\%$) наблюдался при воздействии кольцевого электрода на предпламенную зону при межэлектродном расстоянии $L=1$ см. С увеличением тока газового промежутка с 4 до 7 мА при наложении кольцевого электрода на среднюю часть пламени при равных других параметрах эксперимента выход фуллерена C_{60} возрастал в 4 раза (см. табл. 3, поз. 3 и 5).

При токе в межэлектродном промежутке, равном $I=7$ мА, сильно увеличивалось свечение пламени и развивалась неустойчивость разряда, сопровождающаяся появлением стримера, создающего тонкий проводящий плазменный канал между электродами. Теория и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что стример образуется, когда в лавине содержание электронов во много раз превышает величину 10^8 – 10^9 см $^{-3}$ [22]. Однако после достижения головкой стримера анода от анода начинает развиваться более мощный катодонаправленный стример, практически несущий потенциал анода. На его фронте развиваются очень высокие напряженности поля, интенсивно ионизующие продукты горения. После достижения стримером ка-

тода возникает ярко светящийся нитевидный канал, который называют искрой. Длительность искрового пробоя порядка 100 мс, затем весь процесс повторялся заново. Если ток у стримера равен $\sim 10^2$ – 10^4 А, то в искровом канале он может достигать 10^4 – 10^5 А, при этом плотность электронов в искровом канале может достигать величины $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$, а температура – 2 эВ [22]. При таких параметрах проводимость определяется кулоновскими столкновениями и не зависит от плотности электронов. В образовавшемся искровом канале начиналось интенсивное выделение джоулевого тепла, что повышало температуру пламени до $T=1250$ °C.

Механизм повышения выхода фуллеренов при использовании кольцевого электрода с наложением его в область средней части пламени является логическим завершением известных явлений, происходящих в пламенах и при синтезе фуллеренов. Как известно [17, 18], максимальная плотность положительных ионов и электронов в пламени находится в средней части пламени, так называемой светящейся зоне, со смещением от оси по радиусу горизонтального сечения к внешней части пламени, т. е. к фронту горения, где начинают образовываться продукты горения и наблюдается максимум ионизации. Определено [16], что фуллерены в основном образуются в центре пламени, где температура значительно выше (максимум 2200 К [23]), чем на краю. Сажевые частицы в центре пламени не образуются, однако на краю наблюдается их значительный рост [16]. Проведенные ранее исследования [24] показали, 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. Как известно [17], ток газового разряда в большей степени проходит по поверхности пламени. Основываясь на результатах исследований [24], можно сделать предположение, что ток газового разряда создает на периферийной области пламени такие же условия, как и в центре, способствующие эффективному синтезу фуллеренов. Далее, можно также предположить, что поскольку максимум кривой ионизации пламени появляется раньше, чем максимум температуры [17], то, по-видимому, предшественники фуллеренов формируются в основном в области максимума ионизации пламени, а в последующем происходит их достраивание. Газовый разряд с игольчатого электрода в отличие от кольцевого электрода начинает воздействие на пламя с центра и в меньшей степени влияет на периферийную область пламени. Влияние газового разряда на центр пламени в целях повышения выхода фуллеренов, видимо, не так эффективно, как на периферийную область. К тому же кольцевой электрод обеспечивает более равномерное воздействие на пламя, так как катодное пятно, перемещаясь по кольцу, создает стримерно-искровой пробой в разных местах поверхности пламени.

В верхней части пламени наблюдается наименьшее количество ионов [17], 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. Однако и в этом случае явно прослеживается преимущество кольцевого электрода по сравнению с игольчатым (см. табл. 3).

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволили сделать следующие основные выводы.

1. Воздействие электрического поля в области темного, коронного и тлеющего разрядов при межэлектродном расстоянии $L=18$ см (с последующим уменьшением до 10, 9, и 8 см) не повысило выход фуллеренов по сравнению с выходом без влияния разряда.

2. Определено, что выход фуллеренов повышается при наложении электрода (игла или кольцо) непосредственно на пламя в области тлеющего разряда при возникновении неустойчивости в форме стримерно-искрового пробоя, повышающей температуру пламени с $T=950^{\circ}\text{C}$ (без разряда) до $T=1250^{\circ}\text{C}$.

3. Показано, что наиболее эффективно воздействует на выход фуллеренов электрод в форме кольца

при его наложении на среднюю зону пламени ($L=4$ см). Максимальный выход фуллерена C_{60} составил $\beta=16\%$.

4. С увеличением тока газового разряда выход фуллеренов возрастает. При этом наблюдается тенденция уменьшения выхода сажи ($m_c=0,5958$ г – без разряда, до $m_c=0,2245$ г – с разрядом) с одновременным повышением выхода растворимой части ($\alpha=22,55\%$ – без разряда, до $\alpha=62,56\%$ – с разрядом). Увеличение выхода растворимой части происходит также вследствие образования фуллеренов, т. е. здесь просматривается механизм перехода ПЦАУ в фуллерены с повышением мощности электрического разряда.

В целом необходимо отметить, что анализ воздействия газового разряда на пламя довольно сложен при оценке возникающих эффектов, так как само пламя уже представляет собой неоднородную слабоионизованную плазму. При этом известно [17], что в пламенах углеводородных топлив концентрация ионов составляет 10^{12} см^{-3} , что намного превышает равновесную термическую ионизацию 10^6 см^{-3} . Не вызывает сомнения тот факт, что наложение газового разряда на неравновесное пламя, каким является бензол/кислородное пламя, вносит значительные изменения в структуру пламени и изменяет пространственную плотность заряженных частиц, но уловить процесс влияния в направлении, повышающем синтез фуллеренов, задача довольно сложная и на сегодня до конца нерешенная.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданов А.А., Дайнингер Д., Дюжев Г.А. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов: Обзор // ЖТФ. 2000. Т. 70, вып.5. С. 1-7.
2. Howard J.B., McKinnon J.T., Makarovskiy Y., Lafleur A., Johnson M.E. // Fullerenes C_{60} and C_{70} in flame // Nature. 1991. V.352. P. 139-141.
3. Ozawa M., Deota P., Ozawa E. // Fullerene Sci. Technol. 1999. V. 7, N 3. P 387-409.
4. Hammida M., Fonseca A., Thiry P.A., Nagy J.B. International Colloquium on the Dynamics of explosions and reactive Systems. July 29 – August 3, 2001. Seattle, Washington. P 403-407.
5. Howard J.B., Lafleur A.L., Makarovskiy K. et al. // Carbon. 1992. V. 30, N 8. P. 1183-1201.
6. 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. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1998. P. 1669-1675.
7. Hebgen P., Goel A., Howard J.B., Rainey L.C., Vander Sande J.B. Synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures in a low-pressure benzene/oxygen diffusion flame // Proceedings of the Combustion Institute. 2000. V. 28. P. 1397-1404.

8. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 170. P. 167-170.
9. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et. al. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. V. 318. P. 162-163.
10. Чурилов Г.Н. // ПТЭ. 2000. № 1. С. 1-10.
11. Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Карамаев В.И. Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов // ПДКТФ. 1999. Т. 25, вып. 5. С. 35-40.
12. WWW. Yandex.ru. ИФ СО РАН Физика твердого тела. files.
13. Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V. // Carbon. 2003. V. 41, N. 1. P. 173-178.
14. Степанов К.Л., Станкевич Ю.А., Станчиц Л.К. и др. Влияние электронной плотности на кинетику образования фуллеренов в углеродной плазме//ПДКТФ. 2003. Т. 29, вып. 22, С.10-15.
15. Baum T., Loffler P., Weilmunster P., Homann K.-H. Fullerene ions and their relation to PAH and soot in low-pressure hydrocarbon flames // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1992. V. 96. N. 7. P. 841-857.
16. Bachman M., Wiese W., Homann K.-H. PAH and Aromers: precursors of Fullerenes and Soot // 26th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996. P. 2259-2267.
17. Степанов Е.М., Дьячков Б.Г. Ионизация в пламени и электрическое поле. М.: Металлургия, 1968. 312 с.
18. Паутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения / Пер. с англ. / Под общ. ред. В.А. Попова. М.: Энергия, 1976. 296 с.
19. Masahiro S., Toshihiro A., Masataka A. Control of soot emitted from acetylene diffusion flames by applying an electric field // Combustion and flame 1999 V. 119. P. 356-366.
20. 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.
21. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 590 с.
22. Князев Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Конспект лекций. Новосибирск: Пробная интернет-версия, 2000. 163 с. ([www.http://c3r///.omskred.ru/library](http://c3r///.omskred.ru/library)).
23. Bonne U., Wagner H.G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69:35-48 (1965).
24. Bachman M., Wiese W., Homann K.-H. // Twenty-Fifth Symposium (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1994. P. 635-643.
25. The Study of Influence of Electric Field on Soot Formation at Low Pressure. Proceedings of the 5th International Seminar on Flame Structure, 2005, July 11-14, Novosibirsk, Russia. CD, OP-19, (6 p.p.).
26. Formation of PAN, Fullerenes, Nanoparticles and Soot at Combustion of Hydrocarbons in Electric Field. Proceedings of the 20th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, 2005, July 31-August 5, Montreal, Canada. CD, p. 253.
27. Исследование влияния электрического разряда на образование фуллеренов при горении бензол-кислородного пламени. Горение и плазмохимия: III Международный симпозиум. 24-26 августа 2005, Алматы. Алматы, 2005. С. 145-148.

Резюме

Разряд әсеріненің фуллереннің максималды шартта, бензол(оттегі)аргон алауда $U=0.5...20$ кВ кернеу диапазонында фуллереннің шығуына теріс полярлық тұрақты электр өрісінің газ разрядының әсері зерттелінген. Бықсыған разряд аралықты алауга электродты (ине немесе сақина) жүктелгенде фуллереннің шығуы жоғарылауы анықталған. Алаудың орта аумаққа сақина тәрізді электродты жүктегендеге, фуллереннің шығуына ең тиймді әсер болатыны көрсетілген. Осы кезде C₆₀ фуллереннің максималды шығуы b = 16% болды.

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Институт проблем горения
480012, ул. Богенбай батыра, 172, г. Алматы
Казахстан, E-mail:
NIK999@rambler.ru

Поступила 27.02.2006 г.