

УДК: 541.126

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ
ОБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНА И ГРАФЕНА В ПЛАМЕНИ****Н.Г. Приходько^{1,3}, Б.Т. Лесбаев^{1,2}**¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан²КазНУ им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан³Алматинский университет энергетики и связи, ул. Байтурсунова 126, Алматы, Казахстан

E-mail: nik99951@mail.ru

Статья посвящается 70-летию профессора, д.х.н. Мансурова З.А., крупного ученого в области исследования структуры углеводородных пламен и сажеобразования. З.А. Мансуров является автором открытия «Явление низкотемпературного холоднопламенного сажеобразования» и инициатором развития научного направления «Синтез наноматериалов в пламенах». З.А. Мансуровым создана научная школа в области химической физики процессов горения и нанотехнологий. Под его руководством защитились более 50 докторов, кандидатов наук и PhD докторов, в том числе 3 из Египта, 1 из КНР и 1 специалист из Кубы. На основе новых экспериментальных данных по синтезу фуллеренов и графенов З.А. Мансуровым разработана полная схема сажеобразования для любых видов углеводородного топлива.

Аннотация

Управление процессами образования углеродных наноструктур в пламени остается важной и актуальной задачей. В работе представлены результаты исследований по управлению процессами образования фуллеренов и графена в пламени воздействием электрического поля.

Ключевые слова: фуллерен, графен, пламя, электрическое поле, горение, сажа

Введение

Главная задача науки о горении - научиться регулировать процессы, протекающие в пламени.

Сложность подобных исследований объясняется тем, что в пламени углеводородов одновременно протекают тысячи реакций с участием сотен различных молекул и атомов, активных частиц, таких как свободные радикалы, ионы и т.д., за время 10^{-3} с.

Научно-обоснованное исследование процессов горения началось в 16 веке с опытов английского философа и ученого Ф. Бэкона (1550), который исследуя пламя свечи, обнаружил, что черный налет сажи на кончике стрелы образуется там, где пламя имеет яркий желтый цвет.

Спустя еще 250 лет английский исследователь М. Фарадей в книге «Химическая история свечи» (1860) впервые описал многообразие физических и химических явлений, лежащих в основе процесса горения. И только, в середине 20 века, используя кварцевые микронзонды и термодпары, были подробно изучены состав стабильных продуктов горения и тем-

пературные профили пламени свечи (Гейдон, 1954; Гордон, Равин-Смит, 1954).

Несмотря на многочисленные исследования, до сих пор остаются открытыми многие вопросы, связанные с процессами горения и не теряют актуальности проблемы, связанные с управлением процессами образования продуктов горения в пламени.

В настоящее время исследования, связанные с зарождением и ростом твердого углеродного продукта в пламени указывают, что их формирование происходит не мгновенно, а через ряд реакций между короткоживущими промежуточными частицами (радикалы, ионы, молекулы и т.д.) [1-4]. Состав, структура и свойства формирующихся конечных продуктов горения в пламени зависит от плотности, от концентрации, от природы образующихся промежуточных частиц т.к. именно реакции между ними приводят к образованию определенного продукта.

В предложенной работе приведены результаты исследований по применению различных методов для управления процессами образования конечных продуктов горения в пламени.

Особенности воздействия электрического поля на выход сажи и фуллеренов в бензол-кислородном пламени

Со времени выхода работ [5,6], наука во всем мире далеко продвинулась в плане исследования пламени с точки зрения образования и поведения заряженных частиц. Известные работы, описывающие ионный процесс сажеобразования [7], и количественные исследования, описывающие распределение концентрации ионов по высоте пламени [8], однозначно показали, что нельзя не учитывать электрическую сторону пламени при исследовании процесса горения как химического реактора. При наложении электрического поля на пламя возможны следующие механизмы воздействия [4,6]: «электрогазодинамическое» воздействие – увлечение нейтрального газа заряженными частицами в направлении вектора действия электрического поля (так называемый ионный ветер); «тепловое» – превращение энергии электрического поля в тепловую в объеме пламени и в пограничных областях вблизи поверхности горения; «кинетическое» – прямое воздействие электрического поля на кинетику химических реакций горения, вследствие активации реагирующих частиц.

В последние годы значительный интерес проявляется к исследованиям процессов, происходящих в пламени под воздействием внешнего электрического поля способствующих синтезу фуллеренов [9-11]. Как известно, фуллерены образуются в пламенах при строго определенных условиях горения: при низком давлении в пламени C_2H_2/O_2 либо C_6H_6/O_2 [12], противоточном диффузионном пламени [13]. Несмотря на то, что существует множество моделей образования фуллеренов, все они, как правило, плазменные [7,12]. Это означает, что область, в которой происходит образование фуллеренов, всегда находится в частично ионизованном состоянии, а предшественники фуллеренов – кластеры, несут заряд, который оказывает влияние на образование фуллеренов. Влияние электронной плотности на увеличение эффективности выхода фуллеренов в плазме, возникающей при электрической дуге, было показано экспериментально [14,15] и теоретически [15,16]. Экспериментально было обнаружено, что эффективно фуллерены образуются при наличии в плазме ионизационной неустойчивости самопроизвольной или вынужденной, сопровождающейся изменением концентрации электронов, например, в преде-

лах 10^{10} - 10^{11} $см^{-3}$ [15]. В предлагаемой работе исследовано влияние параметров электрического поля на образование фуллеренов в бензол-кислородном пламени при низком давлении.

Исследования проводились на установке в котором горелочное устройство было выполнено из кварцевого стекла имеющая форму цилиндра. Горючая предварительно-перемешанная смесь подавалась через перфорированную матрицу, выполненной из нержавеющей стали. Стабильное и устойчивое горение наступало при скорости выхода горючей смеси из горелки $V=16,9...18,4$ см/с. Исследования проводились при горении предварительно перемешанного бензол / кислород / аргонового пламени при соотношении $C/O = 1,0$, давлении $P = 40$ Торр и процентном содержании аргона – 10% по объему. Разряд зажигался между двумя электродами при наложении на пламя продольного электрического поля. Верхний электрод был изготовлен из вольфрамовой проволоки и имел на конце форму иглы или кольца. Роль нижнего электрода выполняла перфорированная матрица. Расстояние между электродами изменялось в диапазоне $d=1\div 18$ см. Напряжение на электроды подавалось от высоковольтного источника постоянного тока в диапазоне $U_{x,x}=0,5\div 20$ кВ. В зависимости от прикладываемого напряжения и расстояния между электродами, возникал газовый разряд разного типа. Вид разряда определялся по средней величине тока.

Эксперименты проводились при отрицательной полярности, то есть когда верхний электрод являлся катодом. Длительность одного эксперимента составляла 20 минут. После завершения эксперимента сажа собиралась с внутренней поверхности горелочного устройства, фильтра-сажесборника и исследовалась. На рисунке 1 показан внешний вид горелки и процесс горения при наложении разряда.

Для идентификации фуллеренов образцы сажи в количестве $m_c=100$ мг подвергались холодной экстракции в среде бензола в течение 72 часов, 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%).



Рис. 1 – Внешний вид горелки и процесс горения при наложении разряда

Количественную оценку процентного содержания фуллеренов C_{60} в экстрактах сажи определяли по калибровочному графику построенного в зависимости от интенсивности пиков в спектрах эталонных фуллеренов C_{60} от их концентрационной плотности в наполнителе.

Эксперименты показали ярко выраженную зависимость выхода сажи и ее экстрагируемой части от межэлектродного расстояния. Пик выхода экстрагируемой части сажи проявляется в случае, когда верхний электрод вводится непосредственно во фронт пламени. На рисунке 2 показано ИК-спектры экстрактов саж.

ИК-спектроскопические исследования экстрактов сажи, показало, что наложение электрического разряда непосредственно на границу или ниже верхней границы фронта пламени, приводит к значительному увеличению образования фуллеренов C_{60} . Процентное содержание экстрагируемой части сажи увеличивается, при определенных условиях, до 65% от всей массы получаемой сажи, когда при обычном горении при тех же условиях оно составляет порядка 20%.

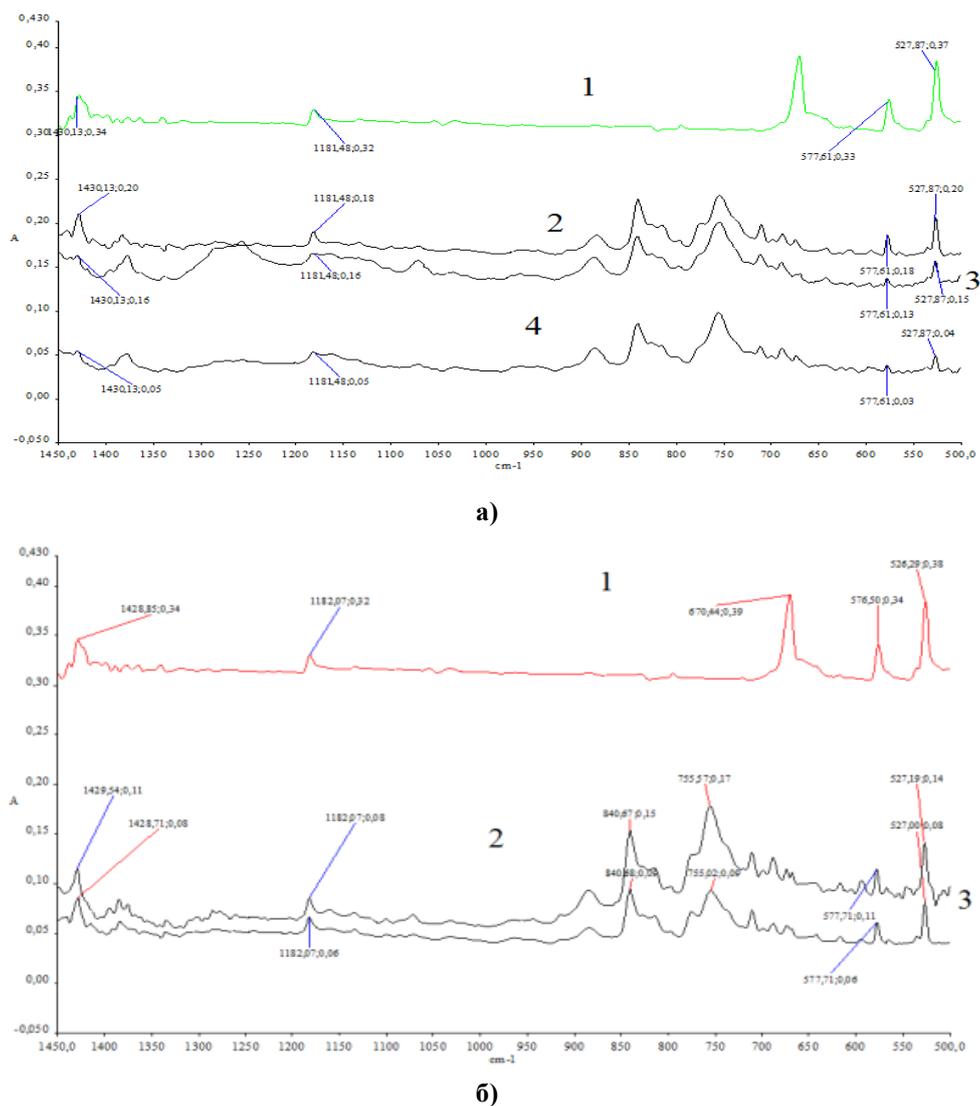
В таблице 1 приведены данные по выходу сажи, ее растворимой части и фуллеренов от условий эксперимента.

В обзоре [17] сообщается о новом классе больших частиц, обнаруженных в богатых пламенах, которым авторы приписывают роль предшественников сажи и фуллеренов. Этот новый класс больших частиц, назван – аромерами. По утверждению авторов, высокотемпературная область пламени, содержащая низкие концентрации радикалов роста, благоприят-

ствует мономолекулярным реакциям (реакции закрытия оболочки, разрыв $C-H$ связей, межмолекулярные перестройки и т.д.) аромеров. Сюда входят и реакции «молнии застеежки», вызывающие образование фуллеренов, а также реакции деградации, тормозящие рост частиц сажи. Образование сажевых частиц объясняют присутствием в низкотемпературной области пламени высокой концентрации радикалов роста, приводящих к преобладанию бимолекулярных реакций аромеров, при которых недостаточно времени для закрытия оболочки, и при этом образуются сажевые частицы, имеющие плоскую структуру. Полученные в нашей работе экспериментальные данные, мы попытались объяснить, используя этот механизм.

При горении углеводородного топлива образуется два класса ПЦАУ - H -бедные и H -богатые. У H -бедных ПЦАУ большое сродство к электрону и поэтому они могут образовать отрицательный ион, а H -богатые ПЦАУ имеют сродство к протону и образуют положительный ион [18].

С наложением разряда происходит почти полная ионизация образующихся ПЦАУ и, существуя в виде ионов, они образуют больше аромеров, так как такой процесс объединения происходит при меньших энергиях активации. Надо еще учесть, что в электрическом поле увеличивается скорость ионов и за счет этого увеличивается также количество столкновений. Таким образом, с увеличением концентрации аромеров, повышается вероятность образования фуллеренов через реакции «молнии застеежки», что и наблюдается в наших экспериментах.



а) 1 – эталонный образец фуллера; 2 – 10% при межэлектродном расстоянии 6 см, 3-5% при межэлектродном расстоянии 8 см; 4-2 % при межэлектродном расстоянии 10см (межэлектродная система игла-плоскость)
 б) 1 – эталонный образец фуллера; 2 –15% при межэлектродном расстоянии 4 см; 3-10% при межэлектродном расстоянии 5 см (межэлектродная система кольцо-плоскость)

Рис. 2 – ИК-спектры экстрактов сажи с содержанием фуллера С60

Таблица 1 – выход фуллера С60 и растворимой части в зависимости от формы электрода, межэлектродного расстояния L , напряжения холостого хода $U_{x.x.}$ и тока газового разряда I

Параметры эксперимента	Вид электрода	Выход сажи, г	Выход растворимой части, %	Выход С60, %
$L = 6 \text{ см}, I = 6,6 \text{ мА}, U_{x.x.} = 7 \text{ кВ}$	Игла	0,5879	65,6	5
	Кольцо	0,3825	47,5	13
$L = 4 \text{ см}, I = 7 \text{ мА}, U_{x.x.} = 7 \text{ кВ}$	Игла	0,3421	42,1	10
	Кольцо	0,2245	62,5	15
$L = 6 \text{ см}, I = 4,5 \text{ мА}, U_{x.x.} = 12,5 \text{ кВ}$	Кольцо	0,4909	36,6	2
$L = 4 \text{ см}, I = 4 \text{ мА}, U_{x.x.} = 7 \text{ кВ}$	Кольцо	0,3623	40,8	5

Установлено, что выход фуллеренов зависит от межэлектродного расстояния. При повышении межэлектродного расстояния концентрация электронов и ионов, приобретаю-

щих энергию электрического поля, будет уменьшаться. Это связано с тем, что электроны и ионы будут терять энергию, соударяясь с образовавшимися большими сажевыми части-

цами, размеры которых увеличиваются с приближением к верхней границе фронта пламени. Это значит, что чем больше межэлектродное расстояние, тем меньшая часть энергии электрического поля будет принимать участие в процессах формирования продуктов сгорания.

Самый большой выход фуллеренов наблюдался при межэлектродном расстоянии в 4 сантиметра. До этой границы, сажевые частицы еще не успевают коагулироваться до больших размеров и ниже этой области в пламени присутствует достаточное количество электронов и ионов, приобретающих энергию электрического поля, которые оказывают влияние на реакции «молнии застезжки» между аромерами, приводящих к образованию фуллеренов.

Дальнейшее сближение межэлектродного расстояния уменьшает как выход сажи, так и выход фуллеренов, и при расстоянии менее 2 см не образуется никаких продуктов в виде частиц. Это, связано с тем, что с уменьшением межэлектродного расстояния, за счет бомбардировки электронами, энергетическое состояние вводимых реагентов начинает изменяться уже до зоны окисления, что оказывает существенное влияние на ход окислительных реакций в самом начале фронта пламени. В частности, воздействие на молекулярный кислород быстрыми электронами ведет к образованию атомарного кислорода и озона. Озон и атомарный кислород, обладая высокой окислительной способностью, подвергает полному окислительному распаду зародышей ПЦАУ, и, в результате, останавливается рост ПЦАУ, которые по предлагаемому механизму необходимы для формирования сажевых частиц и фуллеренов.

Из таблицы 1 видно, что применение кольцевого электрода повышает выход фуллеренов по сравнению с иглой на 2-3 процента. Температурный профиль пламени по горизонтали показывает, что температура по краям ниже, чем внутри. Известно, что фуллерены формируются во внутренней высокотемпературной области пламени, а по краям, где температура ниже, формируются сажевые частицы, для образования которых требуются малые энергетические затраты по сравнению с фуллеренами. Повышение выхода фуллеренов происходит за счет дополнительных электронов, которые инжектируются в зону пламени с электрода за счет термоэлектронной эмиссии.

Существенное влияние на образование фуллеренов оказывает траектория перемещения этих электронов, а значит и область, на которую они оказывают влияние, будет зависеть от типа применяемого электрода. Электроны, эмитируемые с игольчатого электрода, будут распространяться в объеме конуса, не оказывая влияния на внешние края пламени, а электроны, эмитированные с кольцевого электрода, будут обрабатывать не только внутреннюю область, но и края пламени, что создает выгодные условия для роста фуллеренов.

Влияние электрического поля на синтез графеновых слоев в бензол-кислородном пламени при низком давлении

С момента открытия первого способа получения графена, основанного на механическом расщеплении слоев графита [19], усилия многих научно-исследовательских лабораторий были сосредоточены на разработке новых, более эффективных путей получения графенов. Многие методы, такие как жидкофазное окисление графита, химическое осаждение из паровой фазы, эпитаксиальный рост на поверхности металла, термическое разложение карбида кремния, получение графена в электрической дуге, были использованы для получения графена. Однако поиск новых, менее трудоемких и более эффективных методов синтеза графена до настоящего времени является актуальной задачей. Одним из таких методов может быть метод получения графеновых слоев в пламени. Процесс формирования наноструктур в пламени происходит за короткое время, является непрерывным, простым, недорогим, и может быть применен для массового производства. Исследования ряда авторов, проведенные при атмосферных условиях [20,21] показали, что процесс получения графена в пламени может успешно конкурировать с их синтеза методом химического осаждения из паровой фазы (CVD).

Исследования синтеза слоев графенов в пламени проводили при давлении 40-50 Торр при горении предварительно перемешанной бензол-кислородной смеси как без наложения электрического потенциала постоянного тока, так и с наложением. Для этой цели горелка помещалась в трубу из кварцевого стекла, в которой создавалось начальное давление 5 Торр. Исследования проводили при следующих условиях: расход бензола – 160 см³/мин, расход кислорода – 600 см³/мин, что соответ-

ствовало соотношению $C/O = 0,8$. Температура пламени в зоне синтеза графенов находилась в пределах 900-950 °С. В качестве подложки применяли никелевую пластинку толщиной 0,2 мм с ориентацией плоскостей (111), предварительно обработанную в 20% растворе HNO_3 в течение 30 минут. Пластинку размещали вертикально по отношению к оси пламени в центральной части. Подложку вводили в пламя при полной стабилизации горения и выдерживали от 0,5 до 3 минут. Эксперименты с наложением электрического потенциала постоянного тока проводили при следующих условиях: соотношение $C/O = 0,8$, время экспозиции 2 минуты, потенциал положительной и отрицательной полярности попеременно накладывали на подложку следующих значений $\pm 2, 5, 10, 15, 20$ В. Исследования образцов графенов проводили на Раман спектрометре (NTEGRA Spectra Raman, $\lambda = 473$ нм), оптическом (DFC 490) и атомно-силовом (NTEGRA Force Microscope) микроскопах.

Известно, что синтез углеродных структур в пламени при горении богатых предварительно смешанных смесей при низком давлении и при атмосферном давлении отличается по механизму образования. При атмосферном давлении преимущественное значение отводится процессу образования углеродных структур из ацетилена, так как более тяжелые ацетиленовые углеводороды и полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ) появляются позднее основной массы углеродных структур. При низком давлении процессу образования

углеродных структур предшествует образование ПЦАУ [22, 23]. Горение углеводородного топлива при низком давлении характеризуется пониженным процессом сажеобразования и наличием не сгоревшего топлива, подвергающегося пиролизу на подложке, что имеет положительное влияние на синтез графенов. С уменьшением давления тепловая ширина фронта пламени увеличивается примерно обратно пропорционально давлению. Таким образом, при низком давлении реакционная зона, где имеет место процесс начала формирования ПЦАУ, более расширена, что создает большую поверхность для синтеза графеновых слоев.

Как известно в типичном спектре графена присутствует три пика: первый пик D при 1351 см^{-1} , второй пик G при 1580 см^{-1} и третий пик 2D при 2700 см^{-1} . Соотношение между интенсивностью G пика (I_G) и 2D пика (I_{2D}) дает оценку числа слоев (I_G/I_{2D}) [21]. Для однослойного графена это соотношение меньше единицы. Соотношение между интенсивностью D пика (I_D) и G пика (I_G) дает оценку дефектности графеновых слоев (I_D/I_G) [21].

Исследования синтеза слоев графенов в бензол-кислородном пламени при низком давлении показали, что формирование графеновых слоев происходит в предсажевой зоне, как и при атмосферном давлении, что было показано в работе [24] рисунке 3 представлены Раман-спектры (а), характеризующие углеродные структуры, формирующиеся на никелевой пластинке в зонах 0, 1, 2, 3 (б).

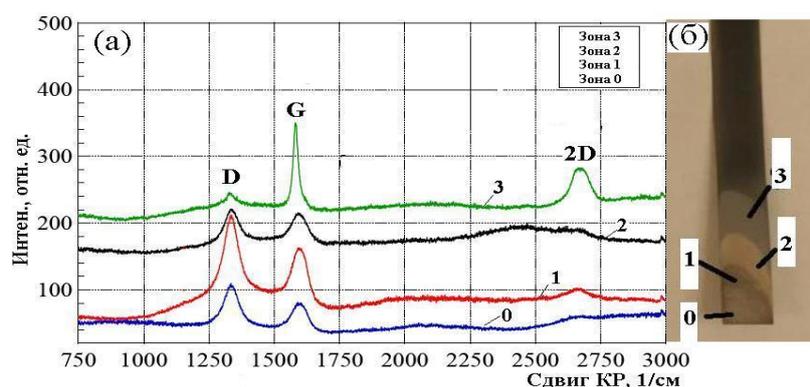


Рис. 3 – Раман-спектры углеродных структур по зонам (а) и фото никелевой подложки (б) с указанием зон сформированных углеродных структур при низком давлении

В зонах 0,1 и 2 (рис. 3а,б) наблюдается аморфная углеродная структура, а в зоне 3 синтезируются графеновые слои. При этом зона формирования графенов при низком дав-

лении более расширена, чем при атмосферном давлении. Выше зоны 3 формируется сажевая структура (рис. 3б).

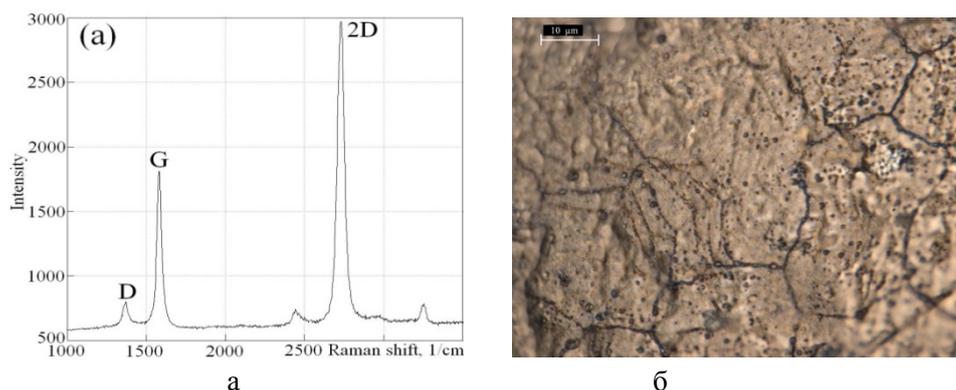


Рис. 4 – Раман-спектр однослойного графена (а), синтезированного в пламени C_6H_6/O_2 на никелевой подложке, и оптическая фотография пленки графена на никелевой подложке (б) ($P = 45$ Торр, $C/O = 0,8$, $T = 900$ °С, $t = 0,5$ мин, $I_G/I_{2D} = 0,61$, $I_D/I_G = 0,27$)

Анализ спектров комбинационного рассеяния графенов, полученных в бензол-кислородном пламени без наложения электрического потенциала при давлении 45 Торр, показал, что при времени экспозиции 0,5–1 мин преимущественно образуются чешуйки однослойных графенов. Раман-спектр полученного однослойного графена приведен на рисунке 4 (а). На рисунке 4 (б) приведено, полученное на

оптическом микроскопе, изображение пленки графена на никелевой подложке, которое отражает волнистую структуру поверхности образца графена.

Степень дефектности однослойного графена, определяемая соотношением I_D/I_G , находится в пределах 0,27–0,45. Результаты анализа Раман-спектров графеновых слоев, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения отношений I_G/I_{2D} и I_D/I_G Раман-спектров графенов, полученных в бензол-кислородном пламени при разной экспозиции ($C/O = 0,8$, $T = 900$ °С, $P = 45$ Торр)

Время экспозиции, мин	0,5	1	1,5	2	3
Значения I_G/I_{2D}	0,61	0,43	1,31	1,12	1,64
Значения I_D/I_G	0,27	0,45	0,47	0,36	0,33
Количество слоев	1	1	3	3	5

С повышением времени экспозиции более 1 минуты на подложке наблюдаются чешуйки 2–5 слоев графена и островки однослойных графенов.

При времени экспозиции более 1 мин наблюдается тенденция снижения дефектности слоев графенов до значения $I_D/I_G = 0,33$ (см. таблицу 1), что характеризуется снижением интенсивности D-пика и сопоставимо с измерениями дефектности слоев графена, полученных другими методами ($I_D/I_G = 0,35$) [21]. Рост числа слоев графенов на никелевой подложке с повышением времени экспозиции можно объяснить внутренним механизмом образования графеновых слоев, при котором углерод диффундирует из никеля на поверхность с формированием графена. Эксперименты по синтезу графенов в пламени с наложением на подложку электрического потенциала постоянного тока разной полярности, показали, что элек-

трический потенциал оказывает влияние на синтез графенов в пламени. Было установлено, что при наложении отрицательного потенциала на подложку $U = -2$ и -5 .

В наблюдается образование преимущественно однослойных графенов. И что характерно при $U = -2$ В формируются практически бездефектные однослойные графены ($I_D/I_G \approx 0$), Раман-спектр которого приведен на рисунке 5.

Необходимо отметить эффект, наблюдаемый при наложении на подложку потенциала $U = -2$ В: на подложке появляется сильно графитизированная углеродная структура с наличием четкой границы с графеновым слоем, Раман-спектр и оптическое изображение которого приведены на рисунке 5б,в. Объяснение этому явлению можно найти, опираясь на эффект действия электрического потенциала на процессы сажеобразования в пламени, подробно рассмотренные в работах [25] и на

время экспозиции, равное 2 мин. Установлено [25], что преимущественное влияние на про-

цессы горения оказывают положительно заряженные ионы.



Рис. 5 – Раман-спектры однослойного графена (а), графитизированной структуры (в) и оптическая фотография структур на никелевой подложке (б), синтезированных в пламени C_6H_6/O_2 на никелевой подложке с наложением отрицательного электрического потенциала $U = -2$ В при $P = 45$ Торр, $C/O = 0,8$, $T = 900$ °С, $t = 2$ мин, (а: $I_G/I_{2D} = 0,53$, $I_D/I_G \approx 0$; б: $I_G/I_{2D} = 12,66$, $I_D/I_G = 0,04$)

При размещении подложки в пламя с наложенным потенциалом отрицательной полярности, часть подложки совпало с зоной пламени, где активизировался процесс эффективного осаждения положительно заряженных ионов полициклических ароматических углеводородов, что и обеспечило зону повышенного слоеобразования. В данном случае для син-

теза графеновых слоев достаточным является экспозиция 0,5 мин, а при 2 мин вполне реальным является процесс формирования также графитизированной структуры.

Результаты анализа Раман-спектров, полученных графеновых слоев при наложении отрицательного потенциала на никелевую подложку, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения отношений I_G/I_{2D} и I_D/I_G Раман-спектров графенов, полученных в бензолкислородном пламени при наложении отрицательного потенциала на никелевую подложку ($C/O = 0,8$, $T = 900$ °С, $t = 2$ мин, $P = 45$ Торр)

Потенциал, В	-2	-5	-10	-15	-20
Значения I_G/I_{2D}	0,53	0,55	1,08	1,24	1,34
Значения I_D/I_G	0	0,56	0,53	0,26	0,55
Количество слоев	1	1	2	3	3

С увеличением величины прикладываемого отрицательного потенциала от -5 до -20 В на подложке наблюдаются чешуйки преимущественно 2–3 слоев графенов и островки однослойных графенов. Минимальное соотношение $I_D/I_G = 0,26$, определяющее дефектность графеновых слоев, наблюдалось при $U = -15$ В (таблица 3).

Анализ Раман-спектров образцов графенов, полученных при наложении на подложку электрического потенциала положительной полярности, показал, что при $U = +2$ В наблюдается образование преимущественно одно-

слойных структур с минимальной дефектностью $I_D/I_G = 0,33$, а при $U \geq +5$ В формируются преимущественно трех-пятислойные графены. Результаты по анализу Раман-спектров, полученных графеновых слоев при наложении положительного потенциала на никелевую подложку, представлены в таблице 4.

При наложении на подложку потенциала положительной полярности $U = +10$ В наблюдалось образование практически бездефектных графеновых слоев с соотношением $I_D/I_G \approx 0$ (таблица 4).

Таблица 4 – Значения отношений I_G/I_{2D} и I_D/I_G Раман-спектров графенов, полученных в бензол-кислородном пламени при наложении положительного потенциала на никелевую подложку ($C/O = 0,8$, $T = 900$ °C, $t = 2$ мин, $P = 45$ Торр)

Потенциал, В	+ 2	+ 5	+ 10	+ 15	+ 20
Значения I_G/I_{2D}	0,55	1,19	1,88	1,53	1,59
Значения I_D/I_G	0,33	0,5	0	0,48	0,33
Количество слоев	1	3	5	5	5

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что наличие в пламени заряженных частиц в достаточно высоких, по сравнению с равновесной, концентрациях, позволяет влиять на процессы, происходящие в пламени путем наложения электрического поля. Экспериментально было показано, что наибольшее влияние на синтез фуллеренов оказывает тлеющий разряд при наложении кольцевого катода непосредственно на среднюю часть пламени. В этом случае электронная компонента тлеющего разряда воздействует на реакционную зону, где происходит наибольшая ионизация и активация молекул исходного топлива и окислителя.

Выявлены параметры электрического поля, создающие оптимальные условия для формирования графенов в бензол-кислородном пламени при низких давлениях. Установлено, что при отрицательном потенциале $U = -2$ и -5 В на подложке образуются преимущественно однослойные графены, а при $U = -2$ В формируются практически бездефектные однослойные графены. При положительном потенциале $U = +2$ В формируются преимущественно однослойные графены с минимальной дефектностью $I_D/I_G = 0.33$.

Литература

1. Долматов Д.А. Генерация, развитие и затухание аномальных возбужденных реакций в стехиометрическом бутано-воздушном пламени // Авиационно-космическая техника и технология. – 2014. – №. 7. – С. 41–46.
2. Appel J., Bockhorn H., Frenklach M. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C 2 hydrocarbons // Combustion and Flame. – 2000. – Т. 121. – №. 1. – С. 122-136.
3. M.J. Height, J.B Howard, J.W. Tester, J.B Vander Sande. Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes // Carbon. – 2004. – Т. 42. – №. 11. – С. 2295-2307.
4. Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения (обзор) // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 137-156.
5. Степанов Е.М., Дьячков Б.Г. Ионизация в пламени и электрическое поле. – М.: Металлургия, 1968. – 312 с.
6. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения. Пер. с англ. Под общ. Ред. В.А. Попова. – М.: Энергия, 1976. – 296 с.
7. Olson D.B., Calcote H.F. Ions in Fuel-Rich and Sooting Acetylene and Benzene Flames // Eighteenth Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1981. – P. 453-464.
8. 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, № 7. –P. 841-857.
9. 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.
10. 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.
11. Мансуров З.А. Получение наноматериалов в процессах горения // Физика горения и взрыва – 2012. – Т. 48 (5). – С. 77-86.
12. Howard J.B., McKinnon J.T., Makarovskiy Y., Lafleur A., Johnson M.E. Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames // Nature. – 1991. – V.352. – P. 139-141.
13. Silvestrini M., Merchan-Merchan W., Richter H., Saveliev A., Kennedy L.A. Fullerene formation in atmospheric pressure opposed flow oxy-flames // Proceedings of the Combustion Institute. – 2005. – V. 30. – P. 2545-2552.

14. Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Каратаев В.И. Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов // ПЖТФ. – 1999. – Т. 25, вып. 5. – С. 35-40.

15. 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.

16. Степанов К.Л., Станкевич Ю.А., Станчиц Л.К. и др. Влияние электронной плотности на кинетику образования фуллеренов в углеродной плазме // ПЖТФ. – 2003. – Т. 29, вып.22. – С.10-15.

17. Homann K.H. Fullerenes and soot Formation – New Pathways to Large Particles in Flames // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1998. № 37. – P. 2434-2451.

18. Bachmann M. Wiese W. Homan K.H. PAN and aromers: Precursors of fullerenes and soot // Twenty-Sixth Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996. – P. 2259-2267.

19. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Dubonos, S.V., Hill, E.W., Grigorieva, I.V. Subatomic movements of a domain wall in the Peierls potential // Nature. – 2003. – Т. 426. – №. 6968. – С. 812-816.

20. Li, Z., Zhu, H., Xie, D., Wang, K., Cao, A., Wei, J. et al. Flame synthesis of few-layered graphene/graphite films // Chemical Communications. – 2011. – Т. 47. – №. 12. – С. 3520-3522.

21. Memon, N.K., Stephen, D.T., Al-Sharab, J.F., Yamaguchi, H., Goncalves, A.M.B., Kear, B.H., Chhowalla, M. Flame synthesis of graphene films in open environments // Carbon. – 2011. – Т. 49. – №. 15. – С. 5064-5070.

22. Bockhorn H. “Soot Formation in Combustion”, Springer, Berlin/Heidelberg, 1994, p. 4

23. Mansurov Z. A. Formation of soot from polycyclic aromatic hydrocarbons as well as fullerenes and carbon nanotubes in the combustion of hydrocarbon // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2011. – Т. 84. – №. 1. – С. 125.

24. Prikhodko N.G., Lesbayev B.T., Auelkhanzy M., Mansurov Z.A. Synthesis of Graphene Films in a Flame. Russian J Phys. Chem. B 8 (1) 61 (2014).

25. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G. The formation of polycyclic aromatic hydrocarbons, fullerenes, carbon nanotubes and soot in combustion processes. Гл. 4 в кн.: “Soot: Sources, Formation and Health Effects”, Nova Science Publishers, Inc, USA. 2012. С. 97-149.

ФУЛЛЕРЕН МЕН ГРАФЕННИҢ ЖАЛЫНДА ҚҰРЫЛУ ПРОЦЕСІНІҢ БАСКАРУ АСПЕКТІЛЕРІ

Н.Г. Приходько^{1,3}, Б.Т. Лесбаев^{2,3}

¹Жану Проблемалар Институты, ²әл-Фараби ҚазҰУ, аль-Фараби,

³Алматы энергетика және байланыс университеті, E-mail: nik99951@mail.r

Аннотация

Жалында көміртекті нанокұрылымдар құрылу процестерін басқара алу өте маңызды және өзекті мәселелердің бірі. Жұмыста фуллерен мен графеннің жалында құрылу процесстеріне электр өрісі әсерімен бақылау жүргізуге байланысты зерттеулердің нәтижелері көрсетілген.

Түйінді сөздер: фуллерен, графен, жалын, электр өрісі, жану, ыс

SOME ASPECTS OF MANAGEMENT FORMATION FULLEREN AND GRAPHENA IN FLAME

N.G. Prikhodko^{1,3}, B.T. Lesbayev^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, ²Al-Farabi Kazakh National University,

³Almaty University of Energetics and Communications, E-mail: nik99951@mail.ru

Annotation

Management of the processes of formation of carbon nanostructures in a flame remains an important and urgent task. The paper presents the results of studies on the management of the formation of fullerenes and graphene in a flame by the action of an electric field.

Keywords: fullerene, graphene, flame, electric field, combustion, soot.