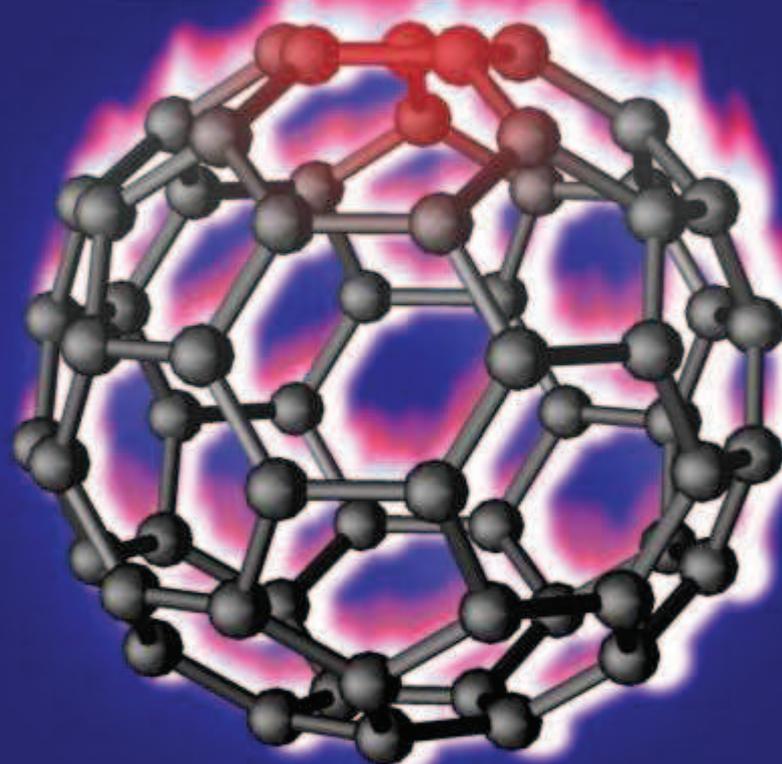


The Ministry of Education & Science of the Republic of Kazakhstan Scientific Committee

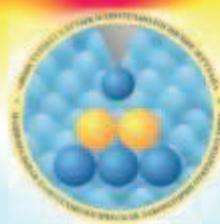
Al-Farabi Kazakh National University
International Science and Technology Center
The Institute of Combustion Problems
National Nanotechnology Laboratory of Open Type

X International Symposium

The Physics and Chemistry of Carbon and Nanoenergetic Materials



September 12-14, 2018
ALMATY, KAZAKHSTAN



The Ministry of Education & Science of the Republic of Kazakhstan
Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым Министрлігі
Министерство Образования и Науки Республики Казахстан

al-Farabi Kazakh National University
әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті
Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

International Science and Technology Center
Халықаралық Ғылыми-Технологиялық Орталық
Международный Научный и Технологический Центр

The Institute of Combustion Problems
Жану Проблемаларының Институты
Институт Проблем Горения

National Nanotechnology Laboratory of Open Type
Национальная Лаборатория Открытого Типа
Ұлттық Ашық Лаборатория



X International Symposium
«THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
12-14 september 2018

X халықаралық симпозиумы
«ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
12-14 қыркүйек 2018

X Международный Симпозиум
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»
12-14 сентября 2018

Алматы, 2018

X Международный Симпозиум «Физика и химия углеродных и наноэнергетических материалов» – Алматы: Институт проблем горения, 2018. - 312 с.

ISBN 978601-04-3554-7

Компьютерный набор и верстка О.Ю.Головченко

Адрес оргкомитета:
Республика Казахстан, 050012,
г. Алматы, ул. Богенбай батыра 172,
тел. 8 727 2675111, 2924346,
факс: 8 727 2925811,
e-mail: zmansurov@kaznu.kz

ISBN 978601-04-3554-7

© Институт проблем горения, 2018

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМОТРОНА С НАНОУГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ В ПЛАЗМЕННО-ТОПЛИВНЫХ СИСТЕМАХ

В.Е. Мессерле¹, А.Б. Устименко^{1,2}, В.Г. Лукьященко¹, К.А. Умбеткалиев¹

¹ Институт проблем горения МОН РК, г. Алматы, Казахстан

² Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

E-mail: ust@physics.kz

Аннотация. Представлены результаты физико-химического исследования депозита, образующегося на электродах электродугового плазмотрона при подаче пропанобутановой смеси в межэлектродный промежуток. По Раман-спектрам в катодном депозите идентифицированы разнообразные формы нанокремнезема.

В современном мире нанотехнологии воспринимаются как наиболее перспективные технологии, успешное развитие которых может обеспечить революционное развитие базовых отраслей промышленности, включая энергетику, металлургию и химическую промышленность [1]. Переход к наноразмерным системам приводит к возникновению принципиально новых физико-химических свойств материалов, позволяющих улучшить их технические и эколого-экономические характеристики.

Рассматривается образование нанокремнезема покрытия электродов в электродуговых плазмотронах постоянного тока, используемых в плазменно-топливных системах для плазменного воспламенения углей [2–5]. Увеличить ресурс электродов плазмотрона можно методом регенерации материала электродов, заключающийся в осаждении на их активной поверхности атомов и ионов из приэлектродной плазмы. Для реализации метода разработана технология плазменного пиролиза углеводородных газов, сопровождающегося осаждением конденсированных продуктов пиролиза на электроды плазмотрона [2, 3]. Пропанобутановая газовая смесь подается в зону дуги на катоде и аноде через отверстия в электродах. В полости катода и на внутренней поверхности анода в результате плазменной диссоциации молекул пропан-бутановой смеси и ионизации атомов кремнезема образуются положительно заряженные ионы кремнезема. Под воздействием прикатодного падения потенциала они осаждаются на поверхности электродов, формируя кремнеземный наноструктурированный слой [2]. Этот слой служит «истинным» катодом, износ материала которого компенсируется возвратным потоком ионов и атомов кремнезема. Толщина кремнеземного наноструктурированного слоя зависит как от соотношения расходов пропан-бутана и воздуха, так и от тока дуги.

При испытаниях электродугового плазмотрона постоянного тока с подачей пропан-бутановоздушной смеси, в зависимости от условий эксперимента (тока и напряжения на электрической дуге, расхода пропан-бутановоздушной смеси и соотношения ее компонентов и др.) синтезируются различные формы нанокремнезема, обнаруживаемые в депозите на графитовой вставке катода плазмотрона (рис. 1).

На графитовой вставке катода в ходе воздействия электрической дуги вначале образуется кратер с выступающими стенками, который затем служит мини-реактором, в разных зонах которого, за счет пиролиза пропанобутановой смеси ($40\%C_3H_8+60\%C_4H_{10}$) образуется нанокремнезем самой разнообразной структуры (кремнеземные нанотрубки, графен,

стеклоуглерод, графит и др.) [6, 7]. Этот пиролизически синтезируемый из смеси пропан-бутана и воздуха нанокремнекислот образует большое разнообразие форм [5]. Установлено, что внутренняя поверхность стенки кратера состоит из стеклоуглерода. В центре кратера образуется нанокремнекислота черного цвета, не содержащий ангидридных групп.



Рисунок 1 – Высокоточный плазматрон постоянного тока

При удалении от центра кратера наблюдается появление более светлого депозита, Раман-спектры которого уже показывают присутствие в нём ангидридных групп малеинового цикла. Внутренняя стенка короны кратера - глубоко чёрного цвета и соответствует, согласно Раман-спектрам, графеновому нанокремнекислоте. Наконец, внешняя блестящая стенка кратера и корона кратера состоят из стеклоуглерода, что доказывается его Раман-спектром и сравнением с эталонным спектром стеклоуглерода. Причем на верхней части короны стенок кратера образуются характерные блестящие глобулы многоуровневой морфологии, построенные из многочисленных более мелких образований глобулярного углерода. Проведение Раман-микроскопического исследования нанокремнекислота из разных зон кратера оказалось возможным благодаря специфике современного Раман-конфокального микроспектрометра, позволяющего направить и сфокусировать лазерный луч в нужную точку и получить из неё рамановский спектр путем многократного накопления сигнала за короткое время. Набор объективов микроскопа спектрометра дает возможность изменять размеры сфокусированного лазерного луча и, следовательно, латеральное пространственное разрешение, а также получать сигнал с разной глубины образца.

Анализ образцов углеродного катодного депозита методом Раман-микроспектроскопии показал, что при определенных условиях работы плазматрона в его прикатодном объеме происходит синтез малеинового ангидрида из пропан-бутана подаваемого газа, который затем по реакции Дильса-Альдера присоединяется к кластерам графита, образующимся на поверхности и стенках кратера катодного депозита. Таким путем получается новый углеродный материал, функционализированный пятичленными циклами малеинового ангидрида. В результате пиролизический графит обогащается ангидридными кислородными группами, которые придают синтезированному материалу новые физико-химические свойства. У вначале гидрофобного графита появляется гидрофильность и способность растворяться в ацетоне (воде) и других полярных растворителях. Такой материал может, к примеру, служить универсальным адсорбентом, носителем катализаторов и т.д.

С помощью оптической, электронной и Раман-микроскопии исследован нанокремнекислот, образующийся в ходе работы дугового плазматрона постоянного тока с подачей пропан-бутановой воздушной смеси. По Раман-спектрам идентифицированы разнообразные формы нанокремнекислота, как по структуре, так и по морфологии, синтезируемые за счет пиролиза пропан-бутанового газа в различных зонах кратера катодного депозита. Электродуговой

плазмотрон постоянного тока с подачей защитного газа можно рассматривать как уникальный и универсальный мини-реактор для синтеза различных форм нанougлерода и модификации поверхности и физико-химических свойств материала.

В ходе исследований работы плазмотрона с подачей пропан – бутановой газовой смеси обнаружено явление синтеза малеинового ангидрида за счет окисления бутана в плазме дуги или на поверхности нанougлеродного депозита, без использования специальных катализаторов. В качестве гетерогенного катализатора, в данном случае, может выступать сам нанougлерод с его большой удельной поверхностью. Реакция конверсии бутана в малеиновый ангидрид сильно экзотермична, т.е. идет с выделением тепла. Зафиксировано ковалентное присоединение малеинового цикла к графитовым плоскостям нанougлерода в условиях работы плазмотрона. Это открывает новый способ функционализации графитового наноматериала кислородными группами для изменения его физико-химических свойств. Факт ковалентного соединения малеинового цикла и наногрaфита доказывается Раман-спектрами (ν C=O полосы при 1869 см^{-1} и 3716 см^{-1}) и устойчивостью материала в условиях высоких температур, которые имеют место в плазмотроне. Температура плавления малеинового ангидрида всего 53°C и если бы мы имели механическую смесь углерода и малеинового ангидрида, а не ковалентное соединение, то малеиновый ангидрид просто бы испарился в плазмотроне. С помощью Раман-спектров, по соотношению интенсивностей I_D/I_G углеродных полос D и G определены размеры нанокластеров углерода, образующихся в разных областях кратера депозита. Они варьируются в широких пределах от 50 до 150 нм. Это доказывает, что мы получаем наноразмерный материал при пиролизе углеводородного газа в плазмотроне. Образующийся в кратере катодной вставки пиролитический нанougлерод, функционализированный малеиновыми циклами, подходит для защиты катода плазмотрона и повышения ресурса его работы, поскольку ковалентно присоединенные кислородные ангидридные группы повышают устойчивость материала к окислению, высоким температурам и другим неблагоприятным факторам, не ухудшая при этом эмиссионных, механических, тепловых и других свойств защитного нанougлеродного слоя на катоде. Следовательно, необходимо работать в таком режиме плазмотрона (избыток газа, оптимальная концентрация бутана в смеси, которую нужно определить хотя бы экспериментально, методом проб), когда образование и присоединение малеиновых циклов к нанougлероду максимально.

Список литературы

- 1 Galiay Ph. A Code of Conduct for Responsible Nanosciences and Nanotechnologies Research in Europe. // Nanotec2009. it. Nanotechnology, Competitiveness and innovation for industrial growth / Book of abstracts, March 31 – April 3, 2009, Italy, Rome, National Research Council. P. 23
- 2 Golish V. I., Karpenko E. I., Messerle V. E. et al. Long Life Plasmatron with Carbon Nanostructured Electrodes // Abstracts and Full-Papers CD of 18th International Symposium on Plasma Chemistry // Kyoto, Japan, August 26–31, 2007. Kyoto University, Japan – Abstract – p. 312, CD – Topic 30P-93.
- 3 Golish V. I., Karpenko E. I., Lukyashchenko V. G. et al. Nanocarbon Coating of Electrodes for Plasma Torch Life Prolongation // Nanotec2009. it. Nanotechnology, Competitiveness and innovation for industrial growth / Book of abstracts, March 31 – April 3, 2009, Italy, Rome, National Research Council. P. 141–142
- 4 Gorokhovski M., Karpenko E. I., Lockwood F. C. et al. Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory // Journal of the Energy Institute. - 78 (4), 2005. - P. 1–15.

X International Symposium
«THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF CARBON AND NANOENERGETIC MATERIALS»
X халықаралық симпозиумы
«ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ КӨМІРТЕКТІ ЖӘНЕ НАНОЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР»
X Международный Симпозиум
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ И НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

5 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Ushanov V.Zh., Lukyashchenko V.G. Многообразие форм наноклерода, получаемых и модифицируемых в плазматроне постоянного тока – универсальном мини-реакторе // Сборник материалов VII Международного Симпозиума "Горение и плазмохимия". (ISBN 978-601-04-0134-1) – Алматы: Казак университеті, 2013. – С. 81-84.

6 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Lukyashchenko V.G., Ushanov V.Zh., Karpenko E.I. Long life DC arc plasmatron with nanocarbon coating of electrodes, Proceedings of the 20th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC20), Philadelphia, USA - July 24-29, 2011, CD – Topic SOU03

7 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Lukyashchenko V.G., Ushanov V.Zh., Karpenko E.I. Nanocarbon coating for protection of the arc plasmatron electrodes. Contributed papers of VI International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology, Volume I, Minsk, Belarus, September 28 – October 2, 2009. – P.374–377