

УДК 533.9.004.14 + 621.039.6

¹В.Е. Мессерле, ¹А.Б. Устименко*, ²В.Ж. Ушанов, ³В.Г. Лукьященко

¹Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

²НТО Плазмотехника, Казахстан, г. Алматы ³Институт проблем горения, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: ust@physics.kz

Образование наноуглеродных структур на электродах электродугового плазматрона

Представлены результаты физико-химического исследования депозита, образующегося на электродах электродугового плазматрона при подаче пропанобутановой смеси в межэлектродный промежуток. Исследования выполнены методами оптической, электронной и Раман-микроскопии. По Раман-спектрам в катодном депозите идентифицированы разнообразные формы наноуглерода. Обнаружен факт синтеза малеинового ангидрида и его ковалентной прививки к наногرافиту в ходе работы плазматрона. Показано, что дуговой плазматрон данной конструкции с подачей углеводородного газа можно рассматривать как мини-реактор для синтеза различных форм наноуглерода, модификации его поверхности и физико-химических свойств.

Ключевые слова: плазматрон, углеводородный газ, плазма, электродный депозит, наноструктуры, Раман-спектр.

V.E. Messerle, A.B. Ustimenko, V.Zh. Ushanov, V.G. Lukiaschenko

Nanocarbon structures formation on the electrodes of arc plasmatron

The article presents results of physico-chemical study of the deposit formed on the electrodes of an arc plasmatron when applying propane-butane mixture in the electrode gap. The studies were performed by means of optical, electronic, and Raman microscopy. According to Raman spectra various forms of nanocarbon were identified in the cathode deposit. Fact of synthesis of maleic anhydride and its covalent grafting to nanographite during operation plasmatron was found. It is shown that this construction arc plasmatron with supply of hydrocarbon gas can be considered as a mini-reactor for the synthesis of different forms of nanocarbon, the surface and physical-chemical properties modification.

Key words: plasmatron, hydrocarbon gas, plasma, electrode deposit, nanostructure, Raman-spectrum.

В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко, В.Ж. Ушанов, В.Г. Лукьященко

Электродоғалық плазматрон электродтарында нанокөміртекті құрылымдардың пайда болуы

Мақалада электродоғалық плазматронның электрод арасындағы қашықтыққа пропанбутандық қоспаны берген кездегі электродтар бетінде пайда болатын депозиттің физика-химиялық зерттеулерінің нәтижесі келтірілген. Зерттеулер оптикалық, электрондық және Раман микроскопиялық әдістері арқылы жүргізілген. Раман-спектрі арқылы катодтық депозиттерде нанокөміртектің әртүрлі формалары анықталды. Плазматрон жұмысы барысында, малеин ангидрид және оның наногرافитке коваленттік байланысы зерттелді. Көміртекті газ берілетін осы құрылымды плазматронды түрлі формалы нанокөміртекті құрылымдар пайда болатын және беттік модификация жасауға болатын шағын реактор ретінде қарастыруға болады.

Түйін сөздер: плазматрон, көміртекті газ, электродтық депозит, нанокұрылым, раман-спектрі, плазма.

Введение

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.

В статье рассматривается получение наноструктурированных продуктов пиролиза углеводородного газа в электродугowych плазмотронах постоянного тока, используемых для плазменного воспламенения углей [2–5]. Для безмазутной растопки пылеугольных котлов и стабилизации горения факела на тепловых электростанциях применяют плазменно-топливные системы, основным элементом которых – плазмотрон. 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 углерода образуются положительно заряженные ионы углерода. Под воздействием прикатодного падения потенциала они осаждаются на поверхности электродов, формируя углеродный наноструктурированный слой [2]. Этот слой служит «истинным» катодом, износ материала которого компенсируется возвратным потоком ионов и атомов углерода. Толщина углеродного наноструктурированного слоя зависит как от соотношения расходов пропан-бутана и воздуха, так и от тока дуги.

Эксперимент

В ходе работы 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 наноуглерода, обнаруживаемые в депозите на графитовой вставке катода плазмотрона (рис. 1).

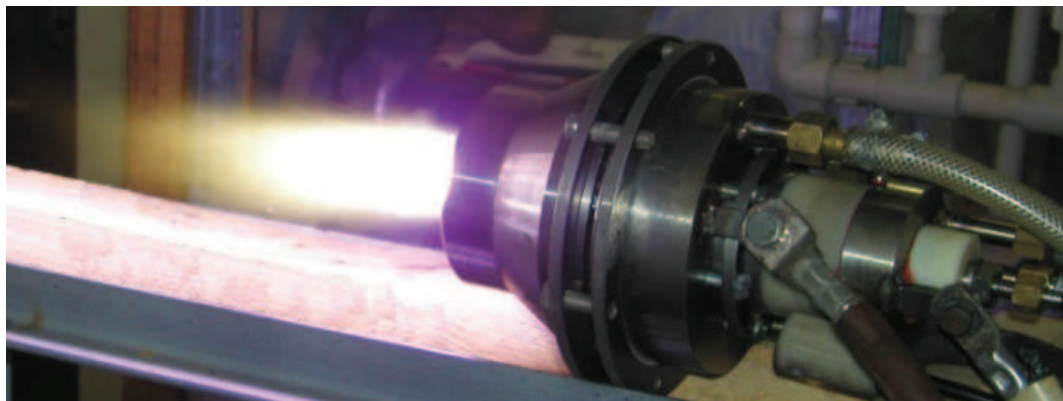


Рисунок 1 – Высокореcурсный плазмотрон постоянного тока

На графитовой вставке катода (рис. 2), 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 наноуглерод самой разнообразной структуры (углеродные нанотрубки, графен, стеклоуглерод, нанографит и др.) [6, 7].



Рисунок 2 – Фотографии графитовой вставки катода плазмотрона до начала работы (слева) и с кратером депозита на торце электрода после окончания работы (справа)

Этот пиролизически синтезируемый из смеси пропан-бутана и воздуха наноуглерод показан на ряде фотографий, приведенных на рисунке 3. Из рисунка видно большое разнообразие форм. На рисунке а, б, в – внутренняя поверхность стенки кратера с разным увеличением, шкала – 100, 50, и 10 мкм; г, д, е, ж – центральная часть дна кратера; з – сферы глобулярного углерода на верхней части поверхности стенки короны кратера. По структуре – это стеклоуглерод. Хорошо видна граница образования черного наноуглерода и более светлого депозита при удалении от центра. В центре кратера образуется наноуглерод черного цвета (рисунок 3. г, д, е, ж), не содержащий ангидридных групп. При удалении от центра кратера мы наблюдаем появление более светлого депозита (рис. 3. г, д, е, ж), Раман-спектры которого уже показывают присутствие в нём ангидридных групп малеинового цикла. Внутренняя стенка короны кратера (рисунок 3. а, б, в) глубоко чёрного цвета и соответствует, согласно Раман-спектрам, графеновому наноуглероду. Наконец, внешняя блестящая стенка кратера и корона кратера (рисунок 3. з) 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 (рисунок 3. з) многоуровневой морфологии, построенные из многочисленных более мелких образований глобулярного углерода. Проведение Раман-микроскопического исследования наноуглерода из разных зон кратера оказалось возможным благодаря специфике современного Раман-конфокального микроспектрометра, позволяющего напра-

вить 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.

Таким образом, новые возможности современных микрораман-спектрометров позволяют исследовать образец в его естественном состоянии, без специальной подготовки и деструктивного воздействия на него, гарантируя, тем самым, достоверность и объективность получаемой информации. Этот углерод охарактеризован методами Раман (Ntegra Spectra confocal spectrometer, NT-MDT Russia), оптической (Leica DM6000M, Switzerland) и сканирующей электронной микроскопии (SEM microscope Quanta 3D, USA).

Анализ образцов углеродного катодного депозита методом Раман-микроспектроскопии показал, что при определенных условиях работы плазмотрона в его прикатодном объеме происходит синтез малеинового ангидрида из пропан-бутана подаваемого газа, который затем по реакции Дильса-Альдера присоединяется к кластерам нанографита, образующимся на поверхности и стенках кратера катодного депозита. Таким путем получается новый углеродный материал, функционализированный пятичленными циклами малеинового ангидрида. В результате пиролизический нанографит 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.

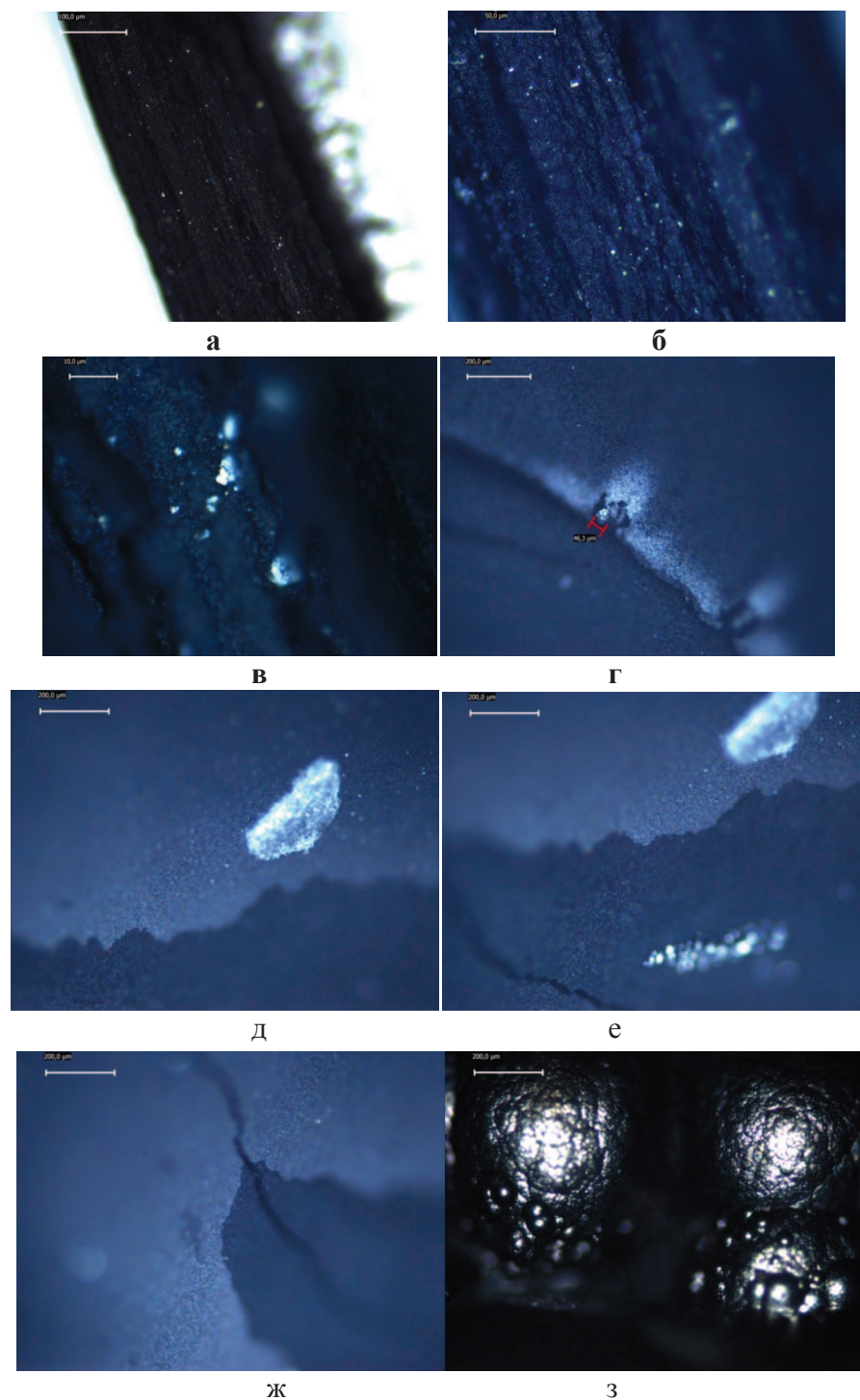


Рисунок 3 – Фотографии различных наноуглеродных структур, образующихся в разных зонах кратера графитовой вставки, выполненные на компьютеризованном оптическом микроскопе Leica DM6000M, Швейцария

Образование малеинового ангидрида при окислении бутана хорошо известный химикам-технологам факт. Достаточно сказать, что подавляющая часть мирового производства малеинового ангидрида сегодня осуществляется путем каталитического окисления бутана в кипящем слое ванадиево-фосфатных катализаторов [8]. В этом смысле, получение малеинового ангидрида при работе электродугового плазмотрона (с подачей пропан-бутановоздушной смеси) без катализаторов, сам по себе очень интересный научный факт, требующий дальнейшего исследования для определения его механизма: происходит ли окисление бутана в реакционном объеме или же на поверхности наноуглерода? Наиболее вероятно, что реакции и окисления бутана в малеиновый ангидрид и дальнейшего его присоединения (по Дильсу-Альдеру) к углероду идут на поверхности графитовых кластеров.

В центре кратера катодного депозита (Рис. 4) в ходе пиролиза осаждается чёрный (показан

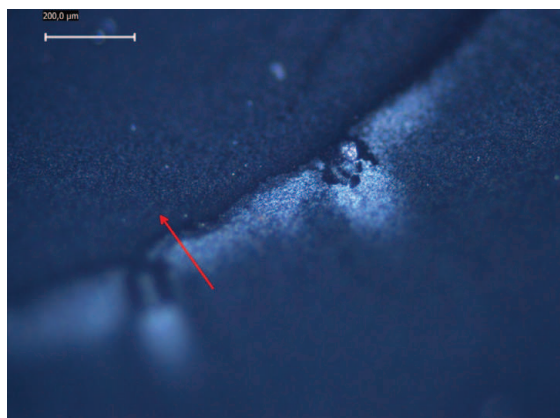


Рисунок 4 – Фотография депозита глубоко чёрного цвета в центре кратера (указано стрелкой)

По мере удаления от центра кратера к его краям наблюдается осаждение более светлого депозита, в Раман-спектре которого (рисунок 8.) уже появляется полоса ν C=O симметричных валентных колебаний ангидридной группы при 1853 - 1869 см^{-1} , которая в определенной зоне депозита становится максимальной по интенсивности, что свидетельствует о наибольшей концентрации ангидридных групп в данном месте депозита. Одновременно с основной полосой 1853-1869

стрелкой), высокоупорядоченный графит, что следует из его Раман-спектра, приведенного на рис. 5. Видно, что в спектре присутствуют только графитовые линии (D, G, 2D, 2G и их комбинационные полосы). Отношение I_D/I_G в спектрах депозита этой зоны кратера равно 0,1 что говорит о высокоупорядоченном состоянии в кластерах графита. Размеры кластеров порядка 110-120 нм. Этот графит имеет глубоко чёрный цвет, что свидетельствует о сильном поглощении света и, следовательно, наноразмерности и большой удельной поверхности осаждаемого материала. Его Раман-спектр показывает, что в нем нет присоединенных циклов малеинового ангидрида. Это чистый наноуглерод графитовой структуры. Значения волновых чисел полос, их ширина и соотношения интенсивностей (D, G, 2D и 2G – пиков) в Раман-спектре этого депозита, однозначно указывают на осаждение в данном случае в центре кратера углерода именно графитовой структуры.

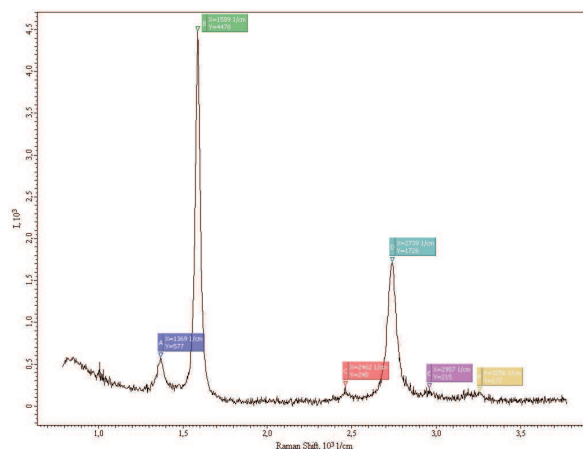


Рисунок 5 – Раман-спектр наноуглерода катодного депозита в центре кратера (депозит глубоко чёрного цвета)

см^{-1} в Раман-спектре депозита появляется также её второй обертоны при 3703- 3716 см^{-1} . То, что появление в Раман-спектре этой второй полосы связано с основной полосой ν C=O, доказывается тем фактом, что волновые числа и интенсивности обеих полос в спектрах изменяются синхронно и симбатно. Эти две полосы ангидридной группы, с данными значениями волновых чисел, однозначно доказывают, во-первых, образование в прикатодной зоне плазмотрона малеинового

ангидрида из подаваемого газа, а во-вторых, ковалентное присоединение пятичленного цикла

малеинового ангидрида к шестичленным циклам наногرافита по схеме на рис. 6 [9].

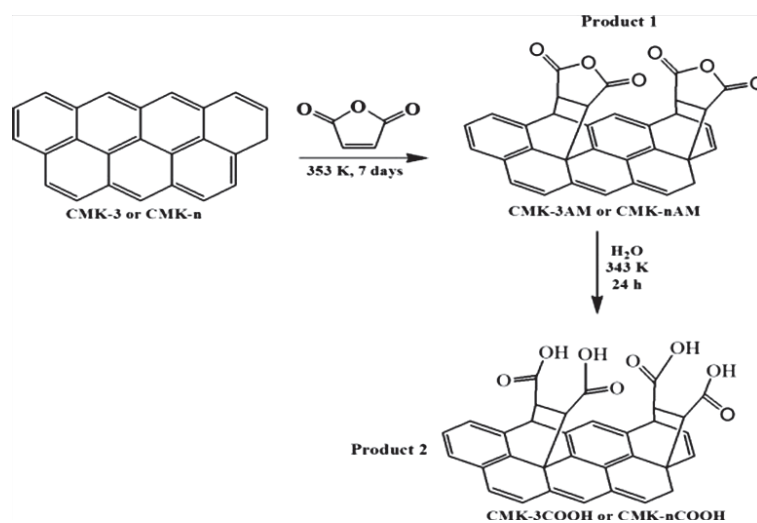


Рисунок 6 – Схема присоединения малеинового цикла к графитовому кластеру по реакции Дильса-Альдера [9]

Синтез малеинового ангидрида в плазмотроне осуществлен впервые и Раман-спектр на рис. 8 для наногرافита с ковалентно присоединенными циклами малеинового ангидрида также приводится (не считая статьи [6] тех же авторов) в литературе впервые. Необходимо обратить внимание на тот факт, что в традиционной

схеме присоединение малеинового ангидрида к графитовому материалу по вышеуказанной схеме необходимо 7 суток при температуре 353°K. В ходе работы электродугового плазмотрона эта реакция происходит за минуты, а возможно и ещё быстрее, что предстоит определить в дальнейшем более точно.

Таблица 1 – Волновые числа и интенсивности* основных полос в Раман-спектре в разных точках светлого депозита правого и левого края кратера на катодной вставке

№ спектра	D		G		2D		ν C=O		2ν C=O		I _D /I _G
	ν, см ⁻¹	I	ν, см ⁻¹	I	ν, см ⁻¹	I	ν, см ⁻¹	I	ν, см ⁻¹	I	
1, левый край	1368	711	1590	6946	2741	3653	1868	4256	3716	1869	0,1024
2, левый край	1364	528	1590	4966	2744	2692	1869	2952	3716	1279	0,1064
3, левый край	1364	505	1593	4945	2738	2673	1869	2912	3716	1259	0,1022
4, левый край	1364	761	1590	7449	2735	4092	1869	4427	3716	1864	0,1022
5, левый край	1368	717	1590	7253	2738	3951	1866	3720	3716	1611	0,0989
1, правый край	1355	1527	1583	7582	2732	4427	1858	2626	3708	1723	0,2014
2, правый край	1358	1237	1586	5237	2740	2999	1853	1791	3703	1198	0,2362
3, правый край	1364	1227	1590	8159	2732	4307	1862	4167	3708	1796	0,1504
4, правый край	1364	1552	1586	7578	2732	4141	1862	3030	3706	1842	0,2048

* - интенсивности полос даны в относительных единицах, накопленного сигнала

Из таблицы 1 видно, что, согласно значениям соотношения I_D/I_G , с левого края светлого депозита кратера образуется более однородный и упорядоченный нанографит, нежели с правого края, где, по-видимому, число присоединенных ангидридных групп меньше.

$$L_a(nm) = \frac{560}{E_{laser}^4} \left[\frac{I_D}{I_G} \right]^{-1} = 2.4 \times 10^{-10} \lambda_{laser}^4 \left[\frac{I_D}{I_G} \right]^{-1}$$

Для возбуждения Раман-спектров использовался лазер с длиной волны $\lambda=473$ нм. Учитывая это и значения I_D/I_G из таблицы 1, находим, что размеры кластеров нанографита с левого края кратера составляют 120 нм, а с правого 60 нм. То есть, с правого края кратера образуются более мелкие кластеры пиролитического наноглерода, и, соответственно, интенсивность D пика и соотношение I_D/I_G для них больше. Таким образом, мы видим, что в ходе пиролиза при работе плазмотрона, в разных зонах кратера, образующегося на катодной вставке, синтезируется различный по составу, структуре и морфологии наноглерод. Чаша кратера является как бы мини-реактором, внутри которого происходит образование и отложение в разных его зонах разнообразных форм наноглерода.

Модификация поверхности (рисунок 7) нанографита путём присоединения малеиновых циклов, скорее всего, происходит на границах кластеров, где есть дефекты структуры и ненасыщенные связи. Однако не исключается их присоединение и по всей площади нанографитовых кластеров, поскольку и там имеются дефекты структуры (рисунок 7, слева). Всё зависит от многих факторов и условий, складывающихся в зоне синтеза.

Это видно также по волновым числам и интенсивностям полосы ν C=O в спектрах с правого края кратера. Зная соотношение I_D/I_G можно рассчитать, согласно [10, 11], размеры нанографитовых кластеров в разных зонах кратера по формуле:

Вышесказанное требует дальнейшей детальной экспериментальной и теоретической проработки и специального исследования.

На рисунке 10 приведен Раман-спектр блестящих краев короны кратера, который однозначно говорит о том, что это – стеклоуглерод. Это подтверждается характерным видом спектра, а также тем, что спектр, снятый для сравнения от стеклоуглеродного тигля, имеет абсолютно такой же вид. Фотография короны кратера приведена на рисунке 11.

Описанные выше формы наноглерода были получены в ходе экспериментов с плазмотроном номинальной мощностью 100 кВт ВИГ-100 при следующих режимах:

Режим 1. Ток - 250 А, напряжение - 383 В, время работы плазмотрона t - 20 мин, мощность плазмотрона 95,7 кВт, расход газа – 2 л/мин, расход воздуха – 645 л/мин, диаметр графитовой катодной вставки – 20 мм. Состав газа, масс. %: 40% C_3H_8 + 60% C_4H_{10} .

В данном режиме (как показывают Раман-спектры) наблюдается синтез малеинового ангидрида и дальнейшее ковалентное присоединение циклов малеинового ангидрида к графитовым плоскостям. То есть происходит модификация (функционализация) поверхности синтезируемого материала нанографита.

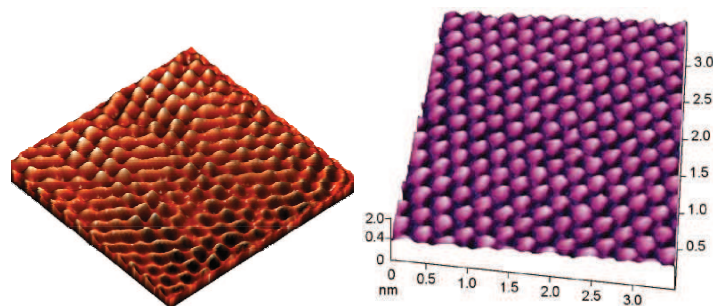


Рисунок 7 – Полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа СТМ изображение атомарной структуры поверхности пиролитического графита (слева), размер скана 4x4 нм и высоко-ориентированного пиролитического графита HOPG (справа), размер скана 3,5x3,5 нм

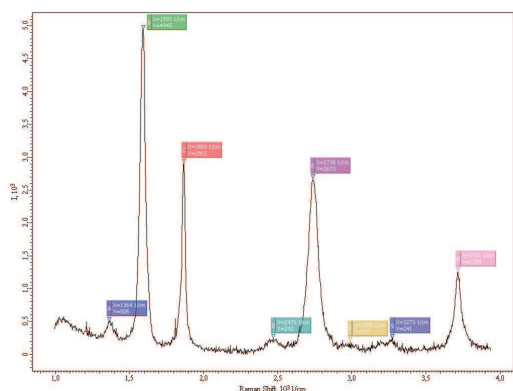


Рисунок 8 – Раман-спектр наноуглерода с ковалентно присоединенным малеиновым циклом (более светлая область депозита, при удалении от центра кратера)

Режим 2. $t = 1$ час 17 мин, мощность плазмотрона 93 кВт, расход газа (пропан-бутановая смесь) – 1,5 л/мин, расход воздуха – 640 л/мин, диаметр графитовой катодной вставки – 20 мм. Состав газа, масс.%: (40% C_3H_8 +60% C_4H_{10}).

В данном режиме, в полученном депозите

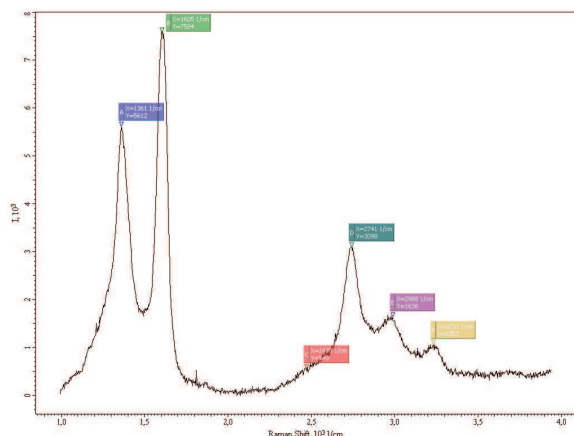


Рисунок 10 – Раман-спектр блестящих краев короны кратера. Это - стеклоуглерод

Режим работы ВИГ – 10: Ток - 200 А, напряжение - 330 В, Мощность - 66 кВт, расход газа - 1,5 л/мин, расход воздуха - 200 л/мин, t - 11 мин. Диаметр катодной графитовой вставки – 14 мм. Состав газа, масс.%: (40% C_3H_8 +60% C_4H_{10}).

В депозите (рисунок 13), полученном на катодной графитовой вставке при работе плазмотрона ВИГ-10, не были обнаружены

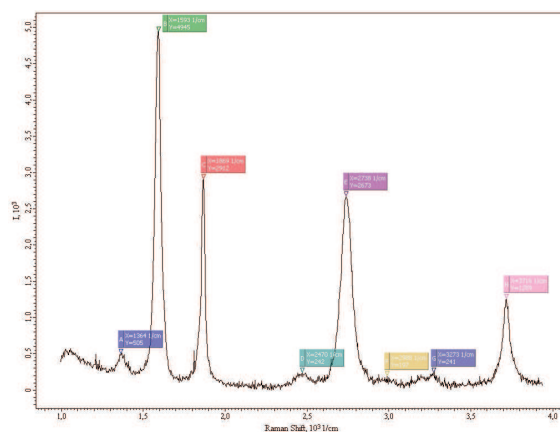


Рисунок 9 – Фотография более светлого катодного депозита при удалении к краям кратера

не были обнаружены циклы малеинового ангидрида. Это значит, что синтез малеинового ангидрида не происходил в данном режиме работы 100 кВт плазмотрона.

Также проведены эксперименты на плазмотроне ВИГ – 10 мощностью 66 кВт, той же конструкции, что и плазмотрон ВИГ-100.

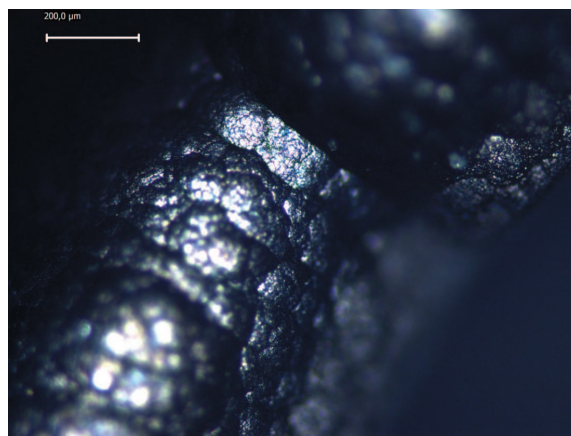


Рисунок 11 – Фото блестящей кромки короны кратера

циклы малеинового ангидрида, а осажденный наноуглерод имел, согласно Раман-спектру, графеновую структуру (рисунок 12). Отношение I_D/I_G для данного депозита плазмотрона ВИГ-10, полученного в указанном выше режиме, равно $I_D/I_G = 0,2178$. То есть, оно в два раза больше чем для спектров депозита наноуглерода с левого края кратера, осаждаемого в режиме 1 в случае

100 кВт плазмотрона. Следовательно, размеры кластеров наногرافита, осажденных на катодной графитовой вставке, в данном случае, порядка 50-60 нм. По виду Раман-спектра (рисунок 12) сразу видно, что в депозите получились нанокластеры углерода графеновой структуры. В данном случае получен двухслойный графен, это видно из значений волновых чисел полос и соотношения их интенсивностей в Раман-спектре

материала. Из спектра видно также, что никаких других полос, за исключением углеродных, в нём нет. Это свидетельствует о том, что, в данном случае, не происходит образования малеинового ангидрида, и потому в спектре нет полос ангидридных групп малеинового цикла. То есть, никакой модификации поверхности нанографенового депозита (рисунок 13), при работе с плазмотроном ВИГ-10, не произошло.

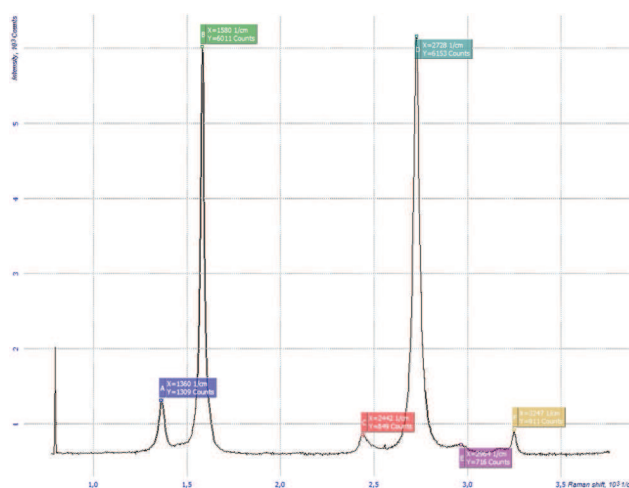
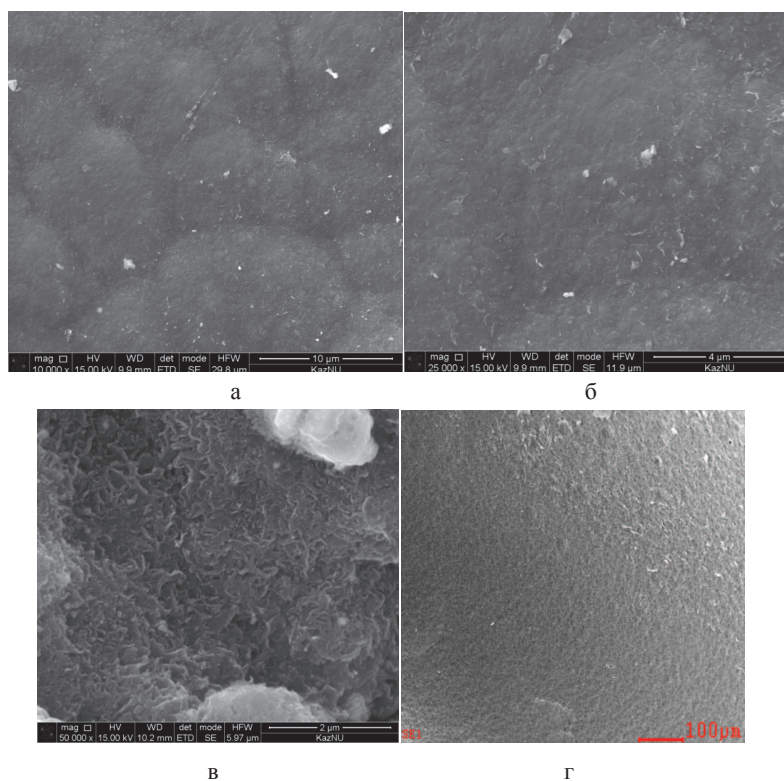
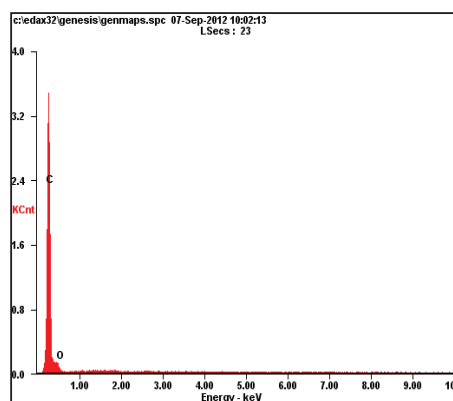


Рисунок 12 – Раман-спектр двухслойного кластера графена от наноуглерода, полученного ходе работы плазмотрона ВИГ-10, при следующих параметрах эксперимента: время работы плазмотрона $t=11$ мин, расход газа (пропан – бутан) – 1,5 л/мин, расход воздуха – 250 л/мин, ток – 200 А, напряжение – 330 В, диаметр графитовой вставки – 14 мм





Д

CK	94.82	96.06
OK	5.18	3.94
Matrix	Correction	ZAF

е

Рисунок 13 – Углеродный депозит кратера на катодной вставке ВИГ-10: последовательное увеличение изображения поверхности в 10 000 (а), 25 000 (б), и 50 000 (в) раз. (г) – это обратная сторона пленки того же депозита на катодной вставке, шкала – 100 мкм. По результатам энергодисперсионного анализа видно (д, е), что депозит состоит в основном из углерода с присутствием небольшого количества кислорода.

Сравнивая результаты анализов осажденных депозитов и режимы работы плазмотрона, в которых они были получены, мы приходим к выводу, что вид, структура, морфология и другие параметры, получаемых катодных депозитов наноуглерода, существенно зависят от режима работы плазмотрона. При этом критическим параметром для осуществления модификации поверхности наноуглерода малеиновым ангидридом, является расход газовой смеси (пропан-бутан), точнее концентрация бутана в зоне синтеза (в прикатодном пространстве плазмотрона).

Выводы и обсуждение.

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

Показано, что дуговой плазмотрон данной конструкции, с подачей защитного газа можно рассматривать как уникальный и универсальный мини-реактор для синтеза различных форм наноуглерода и модификации поверхности и физико-химических свойств материала.

Впервые обнаружено явление синтеза

малеинового ангидрида в ходе работы плазмотрона с подачей пропан – бутановой газовой смеси, за счет окисления бутана в плазме дуги или на поверхности наноуглеродного депозита, без использования специальных катализаторов. В качестве гетерогенного катализатора, в данном случае, может выступать сам наноуглерод с его большой удельной поверхностью. Реакция конверсии бутана в малеиновый ангидрид сильно экзотермична, т.е. идет с выделением тепла. Необходимо, в дальнейшем, исследовать механизм реакции и установить образуется ли малеиновый ангидрид в плазме дуги или же на поверхности наноуглерода.

Впервые зафиксирован факт ковалентного присоединения малеинового цикла к графитовым плоскостям наноуглерода в условиях работы плазмотрона. Причем присоединение происходит очень быстро, за минуты. Это открывает новый способ функционализации графитового наноматериала кислородными группами для изменения его физико-химических свойств. Факт ковалентного соединения малеинового цикла и наногрфита 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 плазматроне.

Образующийся в кратере катодной вставки пиролитический наноуглерод, функционализированный малеиновыми циклами, ещё лучше 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 наноуглеродного 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 наноуглероду максимально.

Из литературы известно [12, 13], что наноуглеродные структуры охотно подвергаются модификации по реакции Дильса-Альдера с рядом молекул диенофилов, причем без необходимости использования катализатора. И это сегодня считается стратегическим путем развития для функционализации поверхности углеродных наноструктур с целью изменения их свойств. В наших экспериментах удачно сложился ряд факторов, быстро и эффективно приводящий к необходимому результату изменения свойств материала, без участия катализаторов. Это, во-первых, образование *in situ* малеинового ангидрида из подаваемого в плазмотрон газа пропан-бутана, а, во-вторых, дальнейшее ковалентное присоединение синтезированных пятичленных малеиновых циклов к графитовым циклам, происходящее на поверхности кластеров наноуглерода по реакции Дильса-Альдера, без участия каких-либо катализаторов. В результате получается модифицированный наноуглерод химически и термически более стойкий и ещё лучше служащий целям защиты катода плазмотрона.

Литература

- 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 Gorokhovskii M., Karpenko E. I., Lockwood F. C. et al. Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory // Journal of the Energy Institute. – 2005. – Vol. 78, №4, – P. 1–15.
- 5 Карпенко Е.И., Мессерле В.Е., Перегудов В.С., Устименко А.Б. Плазменно-энергетические технологии для улучшения экологических и экономических показателей сжигания и газификации пылевидного угля // Генерация низкотемпературной плазмы и плазменные технологии: Проблемы и перспективы. / Низкотемпературная плазма. Т. 20. – Новосибирск: Наука, 2004. – С. 341–366.
- 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
- 8 Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. «Альтернативные методы получения продуктов основного органического синтеза», М. МИТХТ, 2002г., с. 106.
- 9 Ramon K.S. Almeida, Julio C.P. Melo, Claudio Airoidi A new approach for mesoporous carbon organofunctionalization with maleic anhydride, Microporous and Mesoporous Materials 165 (2013) 168–176
- 10 Cançado L. G., Takai K., and Enoki T. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy, APPLIED PHYSICS LETTERS 88, 163106 (2006).

11 Ahmad Umair, Tehseen Z. Raza, Hassan Raza On the Crystal Size Studies of Pyrolytic Carbon by Raman Spectroscopy, Submitted on 26 Mar 2013, arXiv:1303.6364

12 Kaper H, Grandjean A, Weidenthaler C, Schüth F, Goettmann F., Surface Diels-Alder reactions as an effective method to synthesize functional carbon materials., Chemistry. 2012 Mar 26;18(13):4099-106. doi: 10.1002/chem.201102718. Epub 2012 Feb 15.

13 Nicolas Zydziak, Basit Yameen and Christopher Barner-Kowollik, Review Article Diels–Alder reactions for carbon material synthesis and surface functionalization Polym. Chem., 2013, Advance Article, DOI: 10.1039/C3PY00232B Received 14 Feb 2013, Accepted 12 Mar 2013, First published online 13 Mar 2013

References

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 Gorokhovskiy 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.

5 Karpenko E.I., Messerle V.E., Peregodov S.V., Ustimenko A.B. Plasma-energy technologies for enchancement of ecological and economical indexes of incineration and gasification of pulverized coal [Plazmenno-energeticheskie tekhnologii dlia uluchsheniya ekologicheskikh i ekonomicheskikh pokazatelei szhiganiya i gazifikatsii pilevidnogo uglia] // Generation of low-temperature plasma and plasma technologies: Problems and Prospects. Low-temperature plasma. 20. Novosibirsk: Nauka, 2004. – P. 341–366.

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

8 Oshanina I.V., Brook L.G., Temkin O.N. Alternative methods of the products of the main organic synthesis production [Alternativnye metody polucheniya produktov osnovnogo organicheskogo sinteza]. - M. MITKhT, 2002. - 106 p.

9 Ramon K.S. Almeida, Julio C.P. Melo, Claudio Airoidi A new approach for mesoporous carbon organofunctionalization with maleic anhydride, Microporous and Mesoporous Materials 165 (2013) 168–176

10 Cançado L. G., Takai K., and Enoki T. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy, APPLIED PHYSICS LETTERS 88, 163106 (2006).

11 Ahmad Umair, Tehseen Z. Raza, Hassan Raza On the Crystal Size Studies of Pyrolytic Carbon by Raman Spectroscopy, Submitted on 26 Mar 2013, arXiv:1303.6364

12 Kaper H, Grandjean A, Weidenthaler C, Schüth F, Goettmann F., Surface Diels-Alder reactions as an effective method to synthesize functional carbon materials., Chemistry. 2012 Mar 26;18(13):4099-106. doi: 10.1002/chem.201102718. Epub 2012 Feb 15.

13 Nicolas Zydziak, Basit Yameen and Christopher Barner-Kowollik, Review Article Diels–Alder reactions for carbon material synthesis and surface functionalization Polym. Chem., 2013, Advance Article, DOI: 10.1039/C3PY00232B Received 14 Feb 2013, Accepted 12 Mar 2013, First published online 13 Mar 2013