

УДК 535.71:543.51:548.736

**ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ И СОСТАВА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА,  
ПОЛУЧЕННОГО ДЕТОНАЦИОННЫМ СПОСОБОМ****А.А. Штерцер<sup>1</sup>, В.Ю. Ульяницкий<sup>1</sup>, И.С. Батраев<sup>1</sup>, С.А. Громилов<sup>2,3</sup>, А.В. Окотруб<sup>2,3</sup>,  
А.И. Сапрыкин<sup>2,3</sup>**<sup>1</sup>*Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск*<sup>2</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

E-mail: saprykin@niic.nsc.ru

<sup>3</sup>*Новосибирский государственный университет**Статья поступила 3 марта 2014 г.*

Комплексом методов изучены свойства углеродного конденсата, полученного путем детонации обогащенной смеси ацетилен/кислород. Изучено влияние состава газовой смеси и способы инициирования детонации, обеспечивающие получение ультрадисперсных продуктов. По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии продукты детонации представляют собой углеродный конденсат, состоящий из слипшихся аморфных частиц размером ~100 нм.

**Ключевые слова:** ацетилен, кислород, детонация, углеродный конденсат, ультрадисперсные порошки, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, комбинационное рассеяние, электрохимические свойства.

**ВВЕДЕНИЕ**

Одним из способов получения различных форм углерода является сжигание углеводородных топлив. Эти формы включают не только графит или сажу, но и нанотрубки, фуллерены, гидрофобные поверхности, состоящие из частиц — нанобисеров размером 20—30 нм, и т.д. [1]. Достаточно полный обзор публикаций по данному направлению представлен в [2]. В то же время газообразные углеводородные топлива могут как гореть, так и детонировать (взрываться) в смеси с кислородом или воздухом. При этом скорость движения фронта химической реакции в газовой смеси существенно меняется от сантиметров до километров в секунду, что существенно влияет на времена реакций и физические условия их протекания. Подробные исследования углеродного конденсата, полученного сжиганием топлива в режиме детонации, практически не проводились, но имеются данные, указывающие на наличие в продуктах газовой детонации наноразмерных углеродных частиц. Было замечено [3], что получаемые при горении углеродные частицы крупнее, чем при детонации, и зафиксированы слипшиеся углеродные образования с размером частиц от 30 до 100 нм различных форм: гроздь, ветви, цепочки. Об эффективности процесса детонации как инструмента для синтеза наноразмерных углеродных форм говорит и опыт получения так называемых ультрадисперсных алмазов взрывом с использованием конденсированных взрывчатых веществ [4].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В настоящей работе с целью более подробного изучения структуры и состава детонационного углеродного конденсата проводили диагностику субстанций, полученных с применением

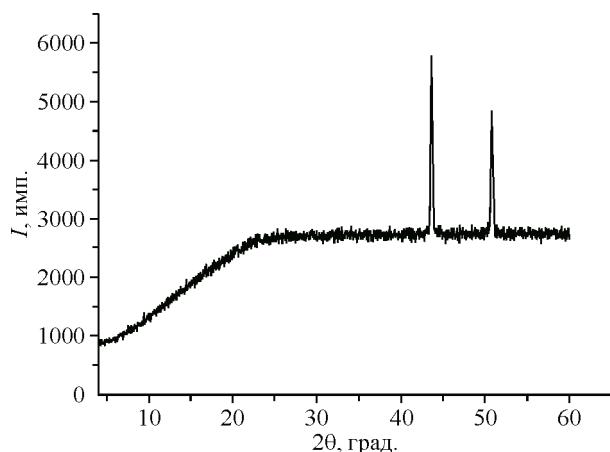


Рис. 1. Дифрактограмма углеродного конденсата на стальной подложке

установки CCDS2000 [5—7], разработанной для нанесения детонационных покрытий и исследования процессов детонации в проточном режиме подачи газов. Одним из преимуществ проточного режима является его производительность, поэтому в случае необходимости CCDS2000 может использоваться как промышленная установка для получения углеродного конденсата. Основной частью установки является заполняемый газовой смесью ствол, в котором и происходит появление

твёрдого продукта детонации. Эксперименты проводили с использованием газовых смесей ацетилен/кислород с варьированием молярного соотношения кислород/топливо, которое обозначим символом  $k$  (за счет прецизионной подачи газовых компонентов можно создавать различные пропорции между топливом и кислородом в различных частях ствола, что важно в случаях, когда нужно возбудить детонацию в смеси с большой критической энергией инициирования  $E$ ). В ствол сначала запускали исследуемую смесь, затем некоторую порцию газовой смеси, которая играла роль бустера. После инициации взрыва газовой смеси с помощью искры (использовали автомобильную свечу) выделяется энергия, необходимая для запуска детонации исследуемой смеси ацетилен/кислород. Критическая энергия инициирования смеси  $E$  сильно зависит от ее состава. Для сравнения укажем, что для детонации эквимольной смеси  $C_2H_2 + O_2$  требуется  $E = 1,76 \cdot 10^{-3}$  Дж, а для богатых топливом смесей  $3C_2H_2 + O_2$  и  $19C_2H_2 + O_2$  1,16 и  $3,69 \cdot 10^2$  Дж соответственно [3].

Экспериментально было найдено, что углеродный конденсат появляется в продуктах детонации при  $k \leq 0,65$ , что соответствует данным [3]. В настоящей работе был исследован диапазон  $k$  от 0,25 до 0,65. Исследования показали, что за счет подбора режимов инициирования можно получать углеродный конденсат как в виде графита, так и в виде ультрадисперсных (рентгеноаморфных) фаз. В опытах использовали стальные и стеклянные подложки.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S ( $CuK_\alpha$ -излучение, геометрия Брэгга—Брентано, комнатная температура, диапазон углов  $2\theta$  от 4 до  $65^\circ$ ). Образцы углеродного конденсата вместе с подложкой крепили в стандартный держатель. На рис. 1 представлена дифракционная картина образца углеродного конденсата, полученного на стальной подложке при  $k = 0,32$ . Острые дифракционные пики соответствуют подложке, отсутствие других пиков (даже уширенных) указывает на аморфную природу полученного углеродного конденсата. Сканирующая электронная микроскопия (электронный микроскоп Hitachi 3000) показала, что углеродный конденсат состоит из слипшихся частиц субмикронного размера и представляет собой разветвленную структуру (рис. 2, а). Это означает, что продукт формировался в газовой фазе. При более крупном увеличении (электронный микроскоп JEOL JSM 6700F) видно, что частицы имеют размер  $\sim 100$  нм (см. рис. 2, б). Спектр комбинационного рас-

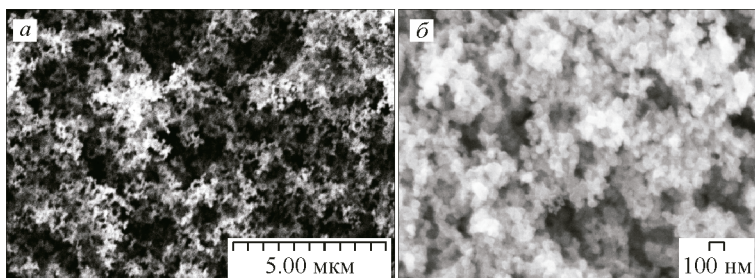
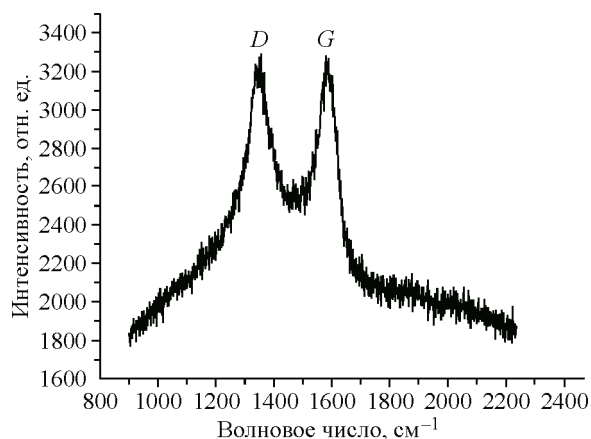


Рис. 2. Конденсат из аморфного углерода, полученный при детонации ацетилен-кислородной смеси с соотношением  $k = 0,25$  (а) и  $k = 0,39$  (б)

Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния углеродного конденсата

сеяния углеродного конденсата (рис. 3) очень похож на спектры ацетиленовых саж. Подобные спектры характерны и для многослойных нанотрубок, и нанопористых углеродных материалов [8]. Химический состав углеродного конденсата (см. таблицу) был определен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектров излучения (спектрометр PGS-2 с многоканальной системой регистрации спектров МАЭС).



Детонационный углеродный конденсат может представлять интерес с точки зрения использования в суперконденсаторах [9]. Поэтому были исследованы его электрохимические свойства методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата Elins P-30s, работающего в потенциодинамическом режиме. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с использованием платиновых токосъемников и хлорсеребряного электрода сравнения. Порция углеродного конденсата массой 5 мг была раскатана в спирте с добавлением 20%-й водной суспензии фторопласта, используемого в качестве связующего агента. Циклические вольтамперограммы (рис. 4, а) были сняты в 1М растворе серной кислоты в потенциаль-

Химический состав углеродного конденсата

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Al	0,05—0,1	Fe	0,03—0,05
Ca	0,05—0,2	Mg	0,02—0,05
Co	0,05—0,06	Mn	0,002—0,005
Cr	0,02—0,04	Ni	0,02—0,05
Cu	0,01—0,06	Si	0,1—0,3
Ag, Be, Bi, Cd, Ga, In, Pb, Sn, V, Zn	Не более $1 \cdot 10^{-3}$	Au, B, Ba, Ge, Mo, Nb, Pt, Sb, Ti, Zr	Не более $1 \cdot 10^{-2}$

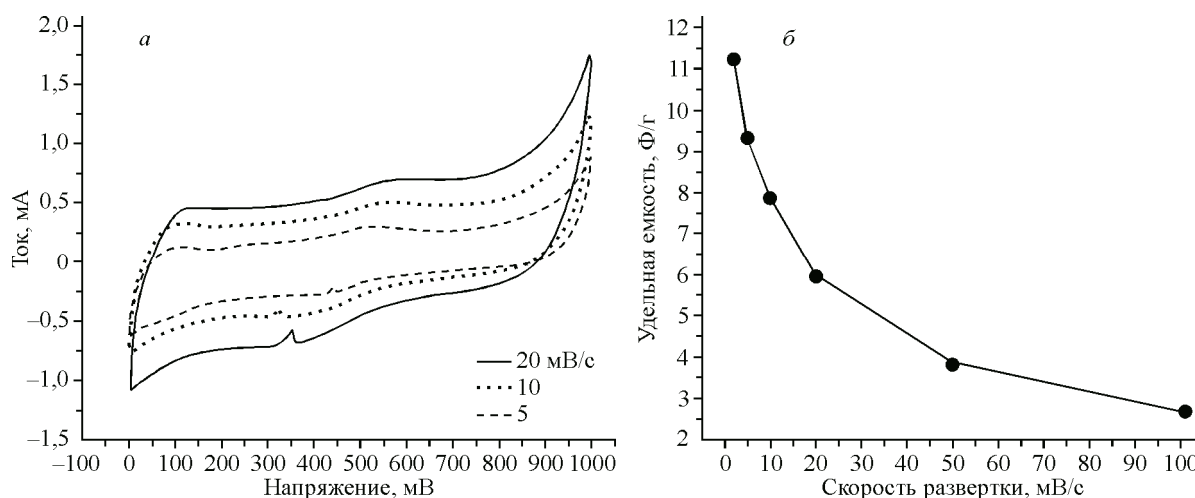


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы углеродного конденсата, снятые в 1М растворе серной кислоты при скоростях развертки 5, 10 и 20 мВ/с (а) и зависимость удельной емкости углеродного конденсата от скорости развертки потенциала (б)

ном окне [0; 1] В при скоростях развертки от 100 до 2 мВ/с. Вольтамперограммы имеют стандартную для углеродных наноструктур форму гистерезиса, близкую к прямоугольной. На границах потенциального окна имеются слабовыраженные пики, соответствующие окислению и восстановлению воды при потенциалах 1 и 0 В соответственно до водорода и кислорода. Размытые пики на 600 мВ на зарядной кривой и на 350 мВ на разрядной кривой соответствуют обратимому окислительно-восстановительному превращению кислородсодержащих функциональных групп на поверхности материала. Малая интенсивность этих пиков говорит о слабой функционализации поверхности материала. Удельная емкость, рассчитанная из площадей вольтамперограмм, увеличивается от 3 до 11 Ф/г при уменьшении скорости развертки потенциала от 100 до 2 мВ/с (см. рис. 4, б). Значительное изменение удельной емкости связано с низкой проводимостью материала, лимитирующее влияние которой уменьшается при уменьшении скорости развертки потенциала. Из сравнения с другими углеродными структурами, в частности с графеном, можно предположить, что толщина сажевых фрагментов составляет ~10–20 графеновых слоев.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что вариацией условий детонации смесей ацетилен/кислород в проточном режиме подачи газов можно управлять размерами и морфологией углеродного конденсата. Проведенная комплексная диагностика полученных образцов углеродного конденсата указывает на потенциальные возможности детонационного синтеза для получения функциональных материалов различного назначения.

Работа выполнялась при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 63, программы Президиума РАН № 25 (проект 25.8) и научной школы НШ-247.2012.1.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мансуров З.А. // Физика горения и взрыва. – 2012. – **48**, № 5. – С. 77.
2. Мансуров З.А. // Физика горения и взрыва. – 2005. – **41**, № 6. – С. 137.
3. Васильев А.А., Пинаев А.В. // Физика горения и взрыва. – 2008. – **44**, № 3. – С. 81.
4. Лямкин А.И., Петров Е.А., Ставер А.М., Тимов В.М. и др. // Докл. АН СССР. – 1988. – **302**, № 3. – С. 611.
5. Ulianitsky V., Shtertser A., Zlobin S., Smurov I. // J. Thermal Spray Technology. – 2011. – **20**, N 4. – P. 791.
6. Ульяницкий В.Ю., Кирякин А.Л., Штерцер А.А., Злобин С.Б. Установка для детонационного напыления покрытий. Патент РФ № 2 399 430, опубликовано 20.09.2010 Бюл. № 26.
7. Ульяницкий В.Ю., Кирякин А.Л., Штерцер А.А., Злобин С.Б. Установка для детонационного напыления покрытий. Патент РФ № 2 399 431, опубликовано 20.09.2010 Бюл. № 26.
8. Компан М.Е., Крылов Д.С., Соколов В.В. // Физика и техника полупроводников. – 2011. – **45**, № 3. – С. 316.
9. Patrice S., Gogotsi Yu. // Nature Materials. – 2008. – **7**. – P. 845.