

ИНДЕКС УДК 544

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ РАСПАДЕ УГЛЕРОДО-СОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ И ФОРМИРОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

А.В. Дракон<sup>1</sup>, А.В.Емельянов<sup>1</sup>, А.В.Еремин<sup>1</sup>, А.А.Макеич<sup>1</sup>, К. Шульц<sup>2</sup>

1 – ИТЭС ОИВТ РАН, Москва

2 – IVG, University of Duisburg-Essen, Duisburg, Germany

*eremin@ihed.ras.ru*

### Аннотация

В ходе работы исследованы тепловые процессы при пиролизе углеродо-содержащих молекул и последующем формировании углеродных наночастиц. Эксперименты проводились в смесях содержащих  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  при температурах  $T_5=1600-2500\text{ K}$  и давлениях  $p_5=2.8-3.5\text{ атм}$  за отраженными ударными волнами. В ходе проведенных экспериментов методами эмиссионно-абсорбционной спектроскопии в ИК диапазоне измерены текущие температуры реагирующих смесей и определены зависимости выхода частиц от фактической температуры для всех исследованных смесей. Найдено, что температуры, соответствующие максимальному выходу частиц для исследованных смесей лежат в узком температурном диапазоне 1600-1850K и не зависят от типа прекурсора и концентрации исходных реагентов в смеси. Предложена упрощенная модель, описывающая тепловой эффект пиролиза углеродсодержащих молекул за ударными волнами и последующего образования конденсированных частиц.

### EXPERIMENTAL DEFINITION OF THERMAL EFFECTS OF PROCESSES OF PYROLYSIS CARBON CONTAINING MOLECULES AND CARBON PARTICLES FORMATION BEHIND SHOCK WAVES

In this work thermal effects of processes of pyrolysis carbon containing molecules and carbon particles formation were investigated. Experiments were performed in the mixtures containing  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  at temperature range  $T_5=1600-2500\text{ K}$  and pressures  $p_5=2.8-3.5\text{ bar}$ . The dependence of particle yield on real temperature was obtained in all investigated mixtures. It was found that values of temperatures of maximum particle yield in all mixtures are situated in narrow temperature range 1600-1850K and do not depend on initial concentration of precursors in mixture. A simplified model describing the heat effects of pyrolysis of carbon-containing molecules and condensed particles formation has been proposed.

### 1 Введение

В последние годы интерес к процессу формирования углеродных частиц сильно возрос не только из-за постоянного внимания к вопросам сажеобразования, но и в еще большей степени в связи с интенсивными исследованиями по методам синтеза фуллеренов, нанотрубок и других специфических углеродных наноструктур. Несмотря на большое количество публикаций по практическому получению различных наноструктур углерода, механизмы конденсации и роста различных углеродных частиц до сих пор вызывают острые дискуссии. Для построения подобных механизмов необходимы прямые кинетические измерения в процессе формирования конденсированных частиц при пиролизе различных углеродосодержащих молекул. Важнейшими параметрами таких измерений являются эндотермика пиролиза исходных веществ и теплота конденсации углеродных частиц. Однако до настоящей работы такие измерения не проводились.

Кроме того, один из важнейших факторов, который нужно знать – это истинная температура, при которой происходит формирование наночастиц. Процесс пиролиза исходных молекул является эндотермическим, в результате чего падение температуры смеси по сравнению с начальной может достигать сотен градусов. С другой стороны, последующие процессы конденсации и роста наночастиц идут с существенным выделением энергии, что также может приводить к заметным изменениям текущей температуры реагирующей смеси. Такие изменения температуры могут существенно сказаться на кинетике процесса и должны учитываться при интерпретации полученных данных. Поэтому проведение прямых температурных измерений в зоне реакции имеет высокую актуальность.

Целью данной работы явились прямые измерения температуры смеси в ходе процессов пиролиза различных углеродосодержащих веществ ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) и последующем образовании углеродных наночастиц с помощью обобщенного метода обращения спектральных линий на длине волны 2.7 мкм, соответствующей колебательной полосе (1,0,1) молекул  $\text{CO}_2$ .

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Схема экспериментальной установки

Эксперименты проводились на экспериментальной установке схематично представленной на рис. 1. Она представляет собой ударную трубу круглого сечения диаметром 70 мм, которая состоит из камеры высокого давления (КВД), камеры низкого давления (КНД) и секции диафрагм. На торец ударной трубы крепился фланец, который позволял изменять расстояние от торца ударной трубы до исследуемого сечения. В проведенных экспериментах данное расстояние составляло 15 мм.

Газовые смеси были приготовлены барометрически в камере смешения изготовленной из нержавеющей стали. Для приготовления смесей использовались газы с чистотой  $\text{CO}_2$  (99.99%),  $\text{Ar}$  (99.99%),  $\text{He}$  (99.99%),  $\text{CO}$  (99.99%) и вещества  $\text{CCl}_4$  (99.9%),  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  (99.5%),  $\text{C}_6\text{H}_6$  (99.7%).

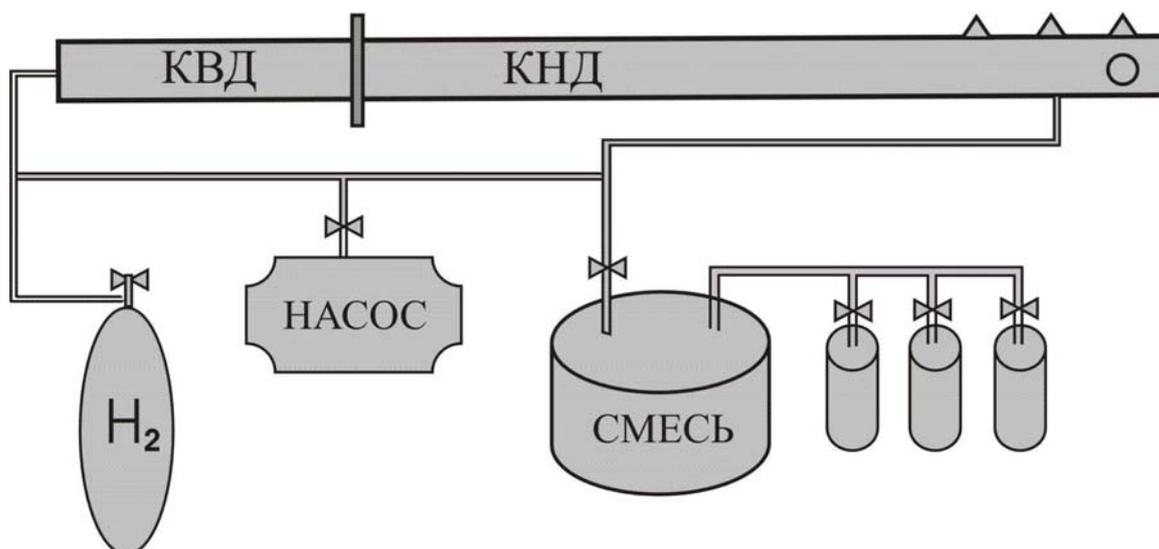


Рис. 1 Схема ударной трубы и смесительной установки

Недокси углерода  $\text{C}_3\text{O}_2$  была получена методом, предложенным в [1, 2], дегидратацией 1 моля малониевой кислоты  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  с пентоксидом фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  при температуре около 1500С. Чистота полученного вещества проверялась давлением паров

(11 кПа при  $-40^{\circ}\text{C}$ ) и методами ИК-спектрометрии. С целью предотвращения процессов распада и полимеризации недоокси углерода на стенках парциальное давление  $\text{C}_3\text{O}_2$  бралось менее 20 мбар и смесь использовалась в течение одного дня.

В качестве толкающего газа использовались водород и гелий. Скорость падающей волны регистрировалась четырьмя датчиками давления, расположенными на расстоянии 15 см друг от друга. Начальное давление исходной смеси в ударной трубе варьировалось в диапазоне 30 – 130 мбар с целью получения заданной температуры при близких давлениях за отраженной ударной волной. Время корректных измерений за отраженной ударной волной изменялось в зависимости от условий экспериментов и составляло 800 – 1000 мкс.

Для проведения эмиссионно-абсорбционных измерений в ИК спектре использовались: высокотемпературный источник ИК излучения «черное тело», ИК фотодетекторы, система линз, светофильтры с длиной волны  $\lambda = 2.7 \pm 0.4$  мкм (рис. 2).

Излучение от источника сравнения собиралось линзой  $L_1$  и фокусировалось на диафрагме, имеющей два одинаковых отверстия диаметром 1.7 мм на расстоянии 1.5 мм друг от друга. Изображение источника света на данной диафрагме имело однородное распределение освещенности и полностью перекрывало оба отверстия. В результате, было получено два абсолютно идентичных источника излучения. В дальнейшем излучение из обоих каналов собиралось линзой  $L_2$  и, проходя через диагностическое окно из  $\text{CaF}_2$ , фокусировалось в центре ударной трубы. Следует отметить, что все линзы располагались на двойном фокусном расстоянии от источника излучения, так что размер изображения отверстий в центре ударной трубы был равен их реальным размерам. В результате были получены два близко расположенных друг к другу абсолютно идентичных объема в исследуемом сечении ударной трубы. С помощью линзы  $L_3$  излучение выходящее из ударной трубы собиралось и попадало на отражающую в ИК спектре призму. Для разделения каналов, т.е. чтобы излучение обоих каналов не пересекалось на призме, использовалась диафрагма с двумя абсолютно идентичными отверстиями. В дальнейшем, излучение из каждого канала через линзы  $L_4$  и  $L_5$  через ИК фильтры попадало на ИК-приемники. Полученные сигналы с ИК-приемников регистрировались осциллографом Tektronix TDS-7054. При перекрывании одного отверстия на диафрагме  $D$  данная оптическая схема позволяла одновременно измерять эмиссионный и эмиссионно-абсорбционный сигналы в исследуемом сечении ударной трубы.

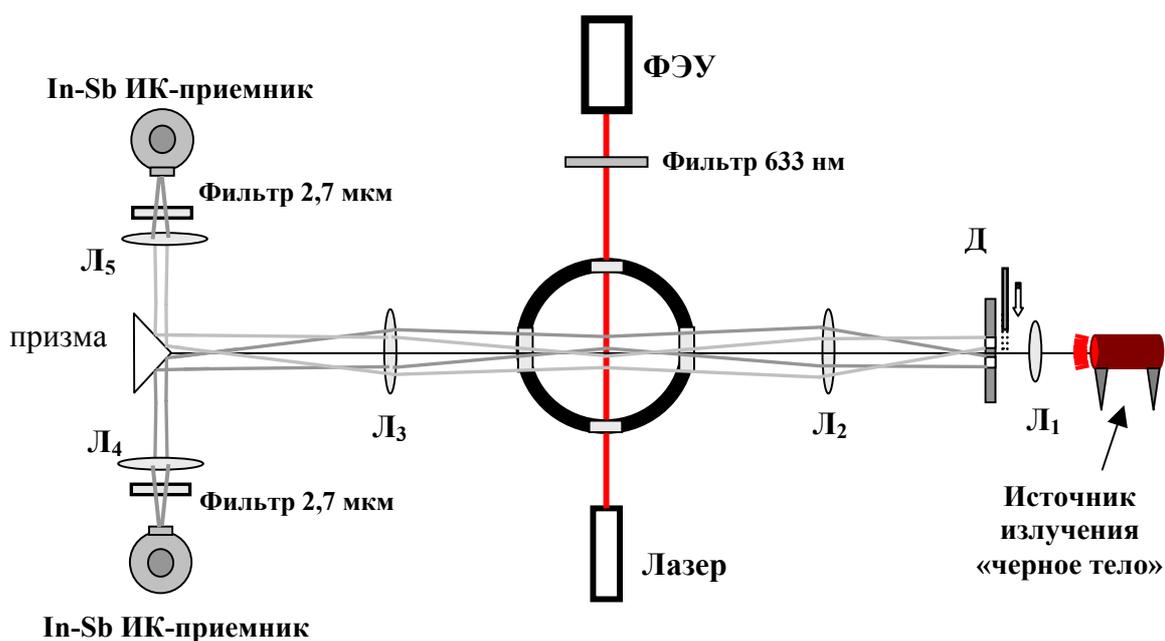


Рис. 2. Схема методики эмиссионно-абсорбционных измерений в ИК спектре

Проверка настройки оптической схемы происходила перекрыванием одного из каналов на диафрагме Д, в результате чего сфокусированное изображение на диафрагме, расположенной перед призмой, проникало в исследуемый объем только через одно отверстие. Делая это поочередно, на обоих каналах были получены одинаковые абсорбционные сигналы. После этого проводились тестовые эксперименты с закрытыми отверстиями на диафрагме Д, добиваясь при этом равенства эмиссионных сигналов обоих каналов. Подобные тестовые эксперименты проводились и с попеременно открытыми отверстиями на диафрагме Д, добиваясь при этом равенства эмиссионно-абсорбционных сигналов.

В данной работе использовались узкополосные интерференционные фильтры (Laser Components) с центром полосы на  $\lambda=2.7$  мкм  $\pm 2\%$  полушириной пропускания 10 – 12% (270 – 324 нм). Такой диапазон пропускания фильтра полностью захватывал колебательную полосу поглощения углекислого газа CO<sub>2</sub> (1,0,1) при всех исследуемых значениях температур и давлений и обеспечивал возможность измерения температур заселения исследуемых переходов и концентрации основного состояния молекул CO<sub>2</sub> по данным эмиссионных и абсорбционных измерений. При проведении экспериментов в смеси 10%CO+He и 10%CO+Ar использовались узкополосные интерференционные фильтры (Laser Components) с центром полосы молекул CO на  $\lambda=4.7$  мкм  $\pm 2\%$  и полушириной 470 – 564 нм.

Для регистрации эмиссионного и абсорбционно-эмиссионного сигналов использовались высокоскоростные фотодетекторы Judson J10D на основе антимолибдита индия со спектральным диапазоном 0.85 – 5.2 мкм. Для усиления сигнала с ИК-приемников использовались усилители PA-9 (Judson Technologies), которые позволяли работать в трех режимах по чувствительности с разным временным разрешением. В ходе данной работы использовался режим с максимальной чувствительностью и полосой пропускания 150 кГц.

Пространственно-временное разрешение диагностирующей системы определялось скоростью ударной волны и характеристиками ИК-приемников и составляло около 10 мкс.

В качестве источника сравнения использовалась оригинальная вольфрамовая лампа с трубчатым излучателем и излучательной способностью не менее 0.95 на 2.7 мкм.

В ходе проведенных экспериментов также измерялся сигнал экстинкции от формирующихся на длине волны 633 нм. В качестве источника излучения использовался лазерный диод, а излучение регистрировалось с помощью ФЭУ.

## 2.2 Теория метода обращения спектральных линий

В ходе данной работы для определения температуры смеси использовался метод обращения спектральных линий [3, 4], отличительной особенностью которого является то, что наряду с регистрацией собственного излучения исследуемой среды измеряется ее поглощательная способность в той же спектральной области. Для этого используется так называемый источник сравнения с известной яркостной температурой  $T_0$ , значение которой устанавливается близким к ожидаемым температурам в исследуемой среде.

Согласно закону Ламберта-Бугера в физически бесконечно тонком слое  $dx$  поглотится  $dI$  падающего излучения  $I_0$ :

$$dI = -I_0 a(\lambda, T) dx \quad (1)$$

$a(\lambda, T)$  – удельный показатель преломления, зависящий от длины волны и от температуры газа.

$$a(\lambda, T) = \sigma_\lambda n = K_\lambda P \quad (2)$$

где  $n$  – концентрация,  $P$  – давление поглощающего газа,  $\sigma_\lambda$  – эффективное сечение,  $K_\lambda$  – коэффициент поглощения.

Интегрирование (1) по толщине оптического слоя позволяет получить выражение для не поглощенной части падающего излучения:

$$I = I_0 \exp(-a(\lambda, T)l) \quad (3)$$

Спектральная поглощательная способность, соответственно, может быть определена как

$$A_\lambda = \frac{I_\lambda(0) - I_\lambda(L)}{I_\lambda(0)} = 1 - \exp(-\sigma(\lambda, T)nL) \quad (4)$$

Согласно закону Кирхгофа для теплового излучения отношение излучательной и поглощательной способности определяется функцией Планка:

$$J_\lambda / A_\lambda = P(\lambda, T) \quad (5)$$

$$P(\lambda, T) = \frac{4\pi^2 h c^2}{\lambda^5} \left( \frac{g_i N_j}{g_j N_i} - 1 \right)^{-1}, \quad (6)$$

где  $N_i$  и  $N_j$ ,  $g_i$  и  $g_j$  – заселенности и статистические веса перехода  $i \rightarrow j$ . Если  $T$  – температура оптического перехода, то последнее выражение в состоянии равновесия можно записать в виде:

$$P(\lambda, T) = \frac{4\pi^2 h c^2}{\lambda^5} \left( \exp\left(\frac{2\pi h c}{\lambda k T}\right) - 1 \right)^{-1}. \quad (7)$$

Обозначая интенсивность излучения источника сравнения как  $I_o$ , интенсивность излучения газовой среды – как  $I_e$ , интенсивность эмиссионно-абсорбционного сигнала – как  $I_a$ , мы можем записать следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} I_o = P(\lambda, T) & (8) \end{cases}$$

$$\begin{cases} I_e = [1 - \exp(\alpha_\lambda L)] P(\lambda, T) & (9) \end{cases}$$

$$\begin{cases} I_a = I_e + I_o \exp(\alpha_\lambda L) & (10) \end{cases}$$

Решая данную систему уравнений относительно функции Планка, получаем соотношение между яркостной температурой источника  $T_0$  и температурой исследуемой среды  $T$ :

$$T(t) = \frac{h\nu}{k} \left\{ \ln \left[ 1 + \left( e^{\frac{h\nu}{kT_0}} - 1 \right) \left( 1 - \frac{I_a(t) - I_o}{I_e(t)} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (11)$$

При  $I_a = I_o$  (обращение) температура среды равна яркостной температуре  $T_0$ .

В условиях термодинамического равновесия измеряемая температура независимо от типа излучающего перехода равна газовой температуре.

Отметим, что только эмиссионные или только абсорбционные измерения требуют для своей интерпретации дополнительные данные о реальной форме спектральных линий и аппаратурной функции. Одновременные измерения эмиссии и абсорбции исключают такую необходимость, что является отличительной чертой данного метода.

## 2.2 Тестовые эксперименты в смеси 5%CO<sub>2</sub>+Ar

В данной работе измерения температуры исследуемых газов проводились на длине волны 2.7 мкм, соответствующей колебательной полосе молекул CO<sub>2</sub>. Углекислый газ в

необходимой для уверенной регистрации сигналов концентрации добавлялся в исследуемые смеси. Согласно данным [5], время колебательной релаксации  $CO_2$  в условиях данных экспериментов составляло менее одной микросекунды, что позволяло считать, что в каждый момент времени измеряемая колебательная температура молекул  $CO_2$  равна температуре газовой смеси.

Первая серия тестовых экспериментов была проведена в нереагирующей смеси  $5\%CO_2+Ar$  в широком диапазоне температур  $T=1500-2500\text{ K}$  и при давлениях  $2.5-4\text{ атм}$ .

На рис. 3 представлены экспериментально найденные и расчетные «замороженные» температуры в тестовой смеси  $5\%CO_2+Ar$  в диапазоне температур  $1600-2500\text{ K}$  в зависимости от скорости падающей ударной волны. Наблюдается хорошее соответствие между измеренной и расчетной (рассчитанной по скорости ударной волны) температурой  $T_5$ . Звездочкой обозначена температура, соответствующая точному обращению спектральной полосы (1,0,1) молекул  $CO_2$  при  $T_0=1700\text{ K}$ .

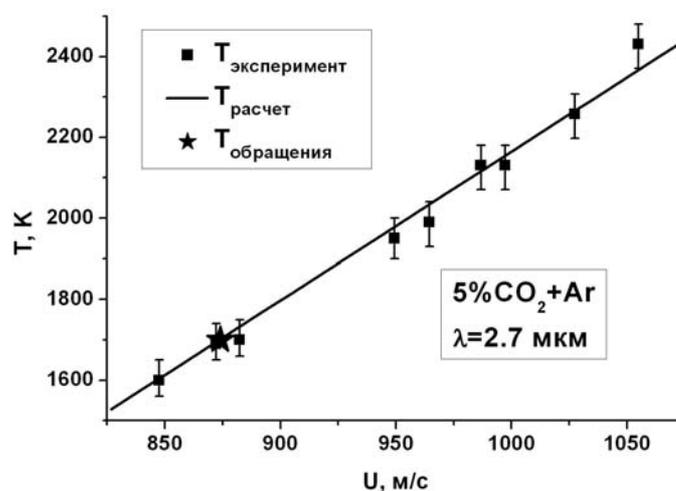


Рис. 3. Экспериментально полученные и расчетные «замороженные» температуры в тестовой смеси  $5\%CO_2+Ar$  в диапазоне температур  $1600-2500\text{ K}$  в зависимости от скорости падающей ударной волны.

Погрешность измерения температуры зависела от разности между  $T_5$  и  $T_0$  и составляла  $\pm 40\text{ K}$  при  $T_5 \approx T_0 \pm 50\text{ K}$  и  $\pm 60\text{ K}$  при  $T_5 \approx T_0 \pm 300\text{ K}$ .

### 3 Результаты в смеси с $C_3O_2$

#### 3.1 Результаты экспериментов

В первой серии экспериментов были проведены исследования тепловых процессов при пиролизе  $C_3O_2$  и последующем формировании углеродных частиц. В качестве исходной смеси была выбрана смесь  $3\%C_3O_2+5\%CO_2+Ar$ . Данный процент монооксида углерода в смеси выбирался из расчета, чтобы тепловой эффект был значителен, но в то же время появившиеся конденсированные частицы не препятствовали проведению измерений (окна ударной трубы оставались достаточно прозрачными). Измерения были проведены в диапазоне расчетных температур  $1390-2210\text{ K}$  при давлениях  $3.1-3.6\text{ атм}$  за отраженной ударной волной. В ходе экспериментов измерялись эмиссионный и абсорбционно-эмиссионный сигналы на длине волны  $\lambda=2.7\text{ мкм}$ , а также лазерно-абсорбционный сигнал на  $633\text{ нм}$ . На рисунке 4 (Б-Г), приведены полученные сигналы, вычисленные профили температур и сигналы экстинкции на  $2.7\text{ мкм}$  для трех экспериментов в смеси

$3\%C_3O_2+5\%CO_2+Ar$ . Сигнал экстинкции на  $2.7\ \mu\text{м}$  определялся как разность эмиссионного и абсорбционно-эмиссионного сигнала на той же длине волны. Слева, для сравнения поведения абсорбционно-эмиссионных и эмиссионных сигналов в экспериментах с нереагирующей смесью и в смеси с частицами, приведены данные сигналы в нереагирующей смеси  $5\%CO_2+Ar$  (рис. 4 А).

Из рисунка видно, что при низкой температуре  $T_5=1520\ \text{K}$  (рис. 4 Б) оба сигнала экстинкции начинают расти после времени индукции около  $300\ \text{мкс}$ , отражая образование частиц. Полученная температура близка расчетной  $T_5$  и остается постоянной на протяжении  $700\ \text{мкс}$ . В этом случае, по всей видимости, тепловые эффекты распада молекул  $C_3O_2$  и образования углеродных частиц компенсируют друг друга, в результате чего температура газовой смеси практически не меняется. При расчетной температуре  $T_5=1743\ \text{K}$  (рис. 4 В) сигналы экстинкции выглядят похожим образом, но измеренная температура показывает значение близкое расчётному  $T_5$  только первые  $100\ \text{мкс}$  за отраженной ударной волной. В момент времени  $t=150\ \text{мкс}$  начинается резкий рост температуры, который достигает  $100\ \text{K}$ , при этом экстинкции в видимом и ИК диапазоне значительно увеличиваются. При  $T_5=1985\ \text{K}$  сигналы экстинкции показывают быстрый рост частиц. При этом, измеренная температура сразу же имеет значение приблизительно на  $270\ \text{K}$  выше, чем расчетная.

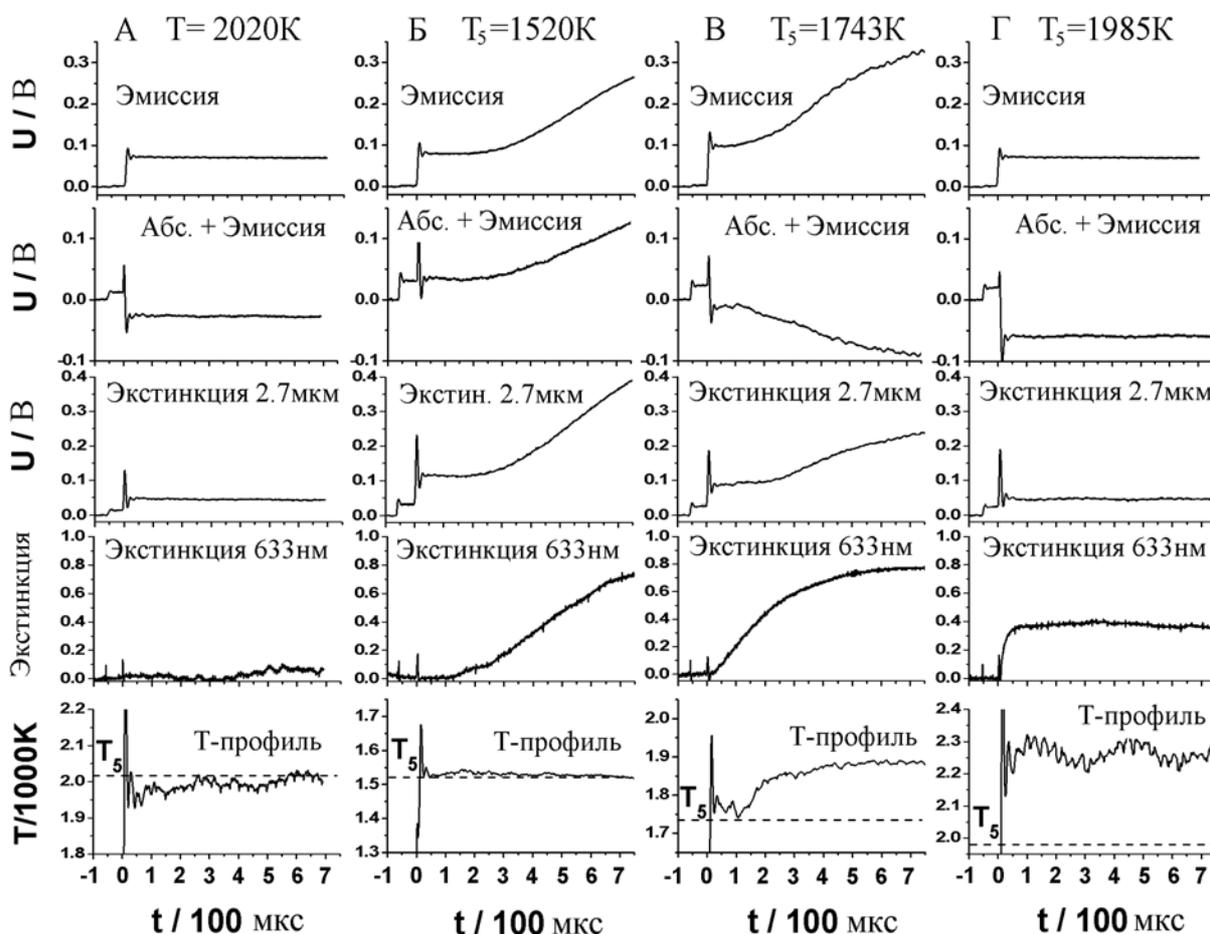


Рис. 4 Примеры записанных в эксперименте сигналов абсорбции, эмиссии и экстинкции, а также определенных по ним временных профилей температуры для смесей  $5\%CO_2+Ar$  (А) и  $3\%C_3O_2+5\%CO_2+Ar$  (Б-Г).

Профили температуры, приведенные на рисунке 4 наглядно демонстрируют изменение точности измерений при различных температурах за ударной волной. Следует различать два случая: первый, когда температура газовой смеси если и отличается от

яркостной температуры лампы, то незначительно  $T_5 \approx T_0 \pm 100 \text{ K}$ ; и второй, когда температура смеси существенно превосходит яркостную температуру лампы  $T_5 > T_0 + 250 \text{ K}$ . В первом случае (рис. 4 Б, В) погрешность определения температуры пропорциональна обратной величине отношения сигнал-шум  $\frac{\delta T}{T} \sim \frac{\delta I}{I} \approx \frac{50 \text{ K}}{1750 \text{ K}} \approx 0.03$  при  $T_5 = T_0 \pm 100 \text{ K}$ . Во втором случае (рис. 4 А, Г), помимо этого, ошибка возрастает с ростом температуры и при  $T_5 = 2000 \text{ K}$  составляет:  $\frac{\delta T}{T} \sim \frac{\delta I}{I} \frac{P_T}{P_{T_0}} \approx \frac{70 \text{ K}}{2000 \text{ K}} \approx 0.035$ .

### 3.2 Температурный эффект пиролиза $\text{C}_3\text{O}_2$ и образования углеродных наночастиц.

В результате проведенных измерений профилей температуры была получена информация о суммарном температурном эффекте пиролиза  $\text{C}_3\text{O}_2$  и процесса выделения тепла вследствие роста углеродных частиц при различных расчетных («замороженных») температурах за ударной волной  $T_5$ . С этой целью были определены экспериментальные температуры  $T_{exp}$  в момент времени, соответствующий максимальному значению экстинкции. На рис. 5 А показана зависимость разности измеренной и расчётной температур  $\Delta T = T_{exp} - T_5$  от расчетной температуры. Видно, что при температурах около  $1500 \text{ K}$ , соответствующих нарастающей части колокола оптической плотности (см. рис. 5 Б) температура газовой среды практически не меняется. При более высоких температурах за отраженной ударной волной  $T_5$  проявляется процесс увеличения температуры и с ростом  $T_5$  разность  $\Delta T$  линейно увеличивается.

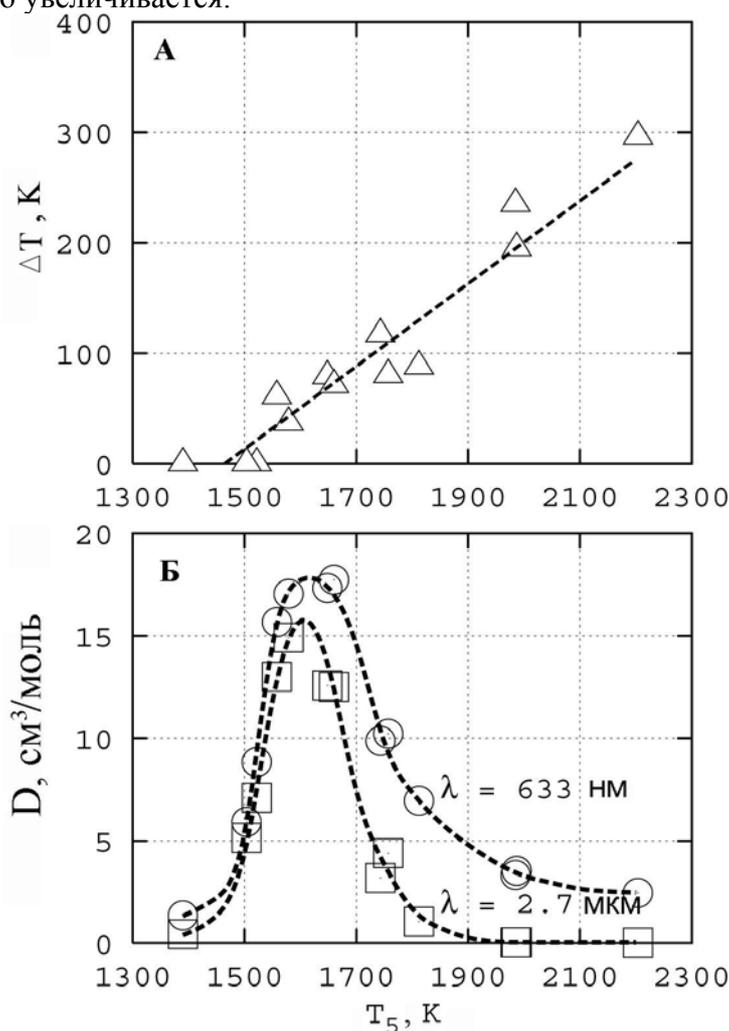


Рис. 5. Зависимость  $\Delta T$  (А) и конечной оптической плотности  $D$  (Б) от расчетной температуры.

На рисунке 5 Б приведена зависимость нормированной конечной оптической плотности  $D$  от  $T_5$  на длинах волн  $633 \text{ нм}$  и  $2.7 \text{ мкм}$  от расчетной температуры, определенная из соотношения:

$$D = -\frac{\ln(I_1/I_0) \cdot \lambda}{[C] \cdot l}; \quad (12)$$

здесь  $I_0$  и  $I_1$  интенсивности падающего и прошедшего излучения,  $[C]$  и  $l$  полная концентрация атомов углерода и диаметр ударной трубы, соответственно. Включение в формулу  $\lambda$  позволяет сравнивать данные для разных длин волн, используя приближение Рэлея. Из рисунка видно, что уменьшение оптической плотности при  $T > 1600 \text{ К}$  с ростом температуры сопровождается близким к линейному увеличением роста температуры при формировании частиц.

Для режимов, соответствующих максимуму колоколообразной температурной зависимости оптической плотности был рассчитан выход частиц, определяемый по формуле:

$$Y = \alpha * D \quad (13)$$

На основании работы [6] коэффициент экстинкции образующихся частиц  $\alpha$  был принят равным  $\alpha = 100 \text{ м}^2/\text{моль}$  на возрастающей стороне и в максимуме колокола оптической плотности для  $\lambda = 633 \text{ нм}$ .

$T_5, \text{ К}$	$[C] \times 10^{17}, \text{ см}^{-3}$	$\ln(I_1/I_0)$	$Y$
1648	7.79	3.124	0.301
1660	7.79	3.193	0.307
1579	8.06	3.186	0.297

Таблица 1

В таблице 1 приведены значения концентрации атомарного углерода, логарифм отношения интенсивностей прошедшего сигнала к падающему и выход частиц для температур, соответствующих максимуму колокола оптической плотности. Приведенное значение концентрации атомов углерода  $[C]$  соответствует полному распаду  $C_3O_2$ . Из табл. 1 видно, что в максимуме колокола выход частиц составляет  $\approx 30\%$ . Из работы [7] известно, что при  $T > 1600 \text{ К}$  концентрация углеродных частиц значительно превышает концентрации малых углеродных кластеров, т.е. можно считать, что весь атомарный углерод сконденсирован в частицах. Отсюда можно сделать вывод, что при  $T \approx 1600 \text{ К}$  в смеси  $3\%C_3O_2 + 5\%CO_2 + Ar$  при давлениях в диапазоне  $2.5 - 3.5 \text{ атм}$  распадается только около  $30\% C_3O_2$ . Этот вывод подтверждается численным расчетом (см. ниже), основанным на механизме распада  $C_3O_2$ , предложенным в [7]. Результаты расчетов показывают, что при  $T = 1600 \text{ К}$  в момент времени выхода сигнала экстинкции на плато распадается около  $40\% C_3O_2$ . Хорошее соответствие между экспериментальными данными и численным расчетом позволило в дальнейшем использовать данные о степени распада  $C_3O_2$ , полученные с помощью численного моделирования, для анализа экспериментальных данных.

На спадающей части колокола коэффициент экстинкции  $\alpha$  не определен вследствие уменьшения размера частиц и изменения их оптических свойств, поэтому информация по выходу частиц справедлива только при температурах не выше  $1600 - 1650 \text{ К}$ .

### 3.3 Кинетика роста частиц

Проведенные измерения позволяют получить некоторые данные о кинетике образования частиц. В большинстве экспериментов временные профили сигналов экстинкции и температуры за фронтом отраженной ударной волны имеют более или менее выраженный период индукции, который можно определить по точке пересечения касательной, построенной в точке максимального наклона кривой исследуемого сигнала, с уровнем сигнала непосредственно за фронтом отраженной волны [6]. На рисунке 6 А приведено обратное время индукции  $\tau_{ind}$ , определенное по сигналам экстинкции (633 нм - круги, 2.7 мкм - квадраты) и температуры (треугольники).

Из рисунка видно, что при низких начальных температурах рост температуры начинается позднее, чем рост экстинкции. При высоких температурах рост экстинкции в видимой области (633 нм) происходит по-прежнему раньше роста температуры, а рост экстинкции в ИК области на длине волны 2.7 мкм позднее, чем рост температуры. Это можно объяснить образованием маленьких частиц при данных температурах, которые остаются прозрачными для ИК излучения.

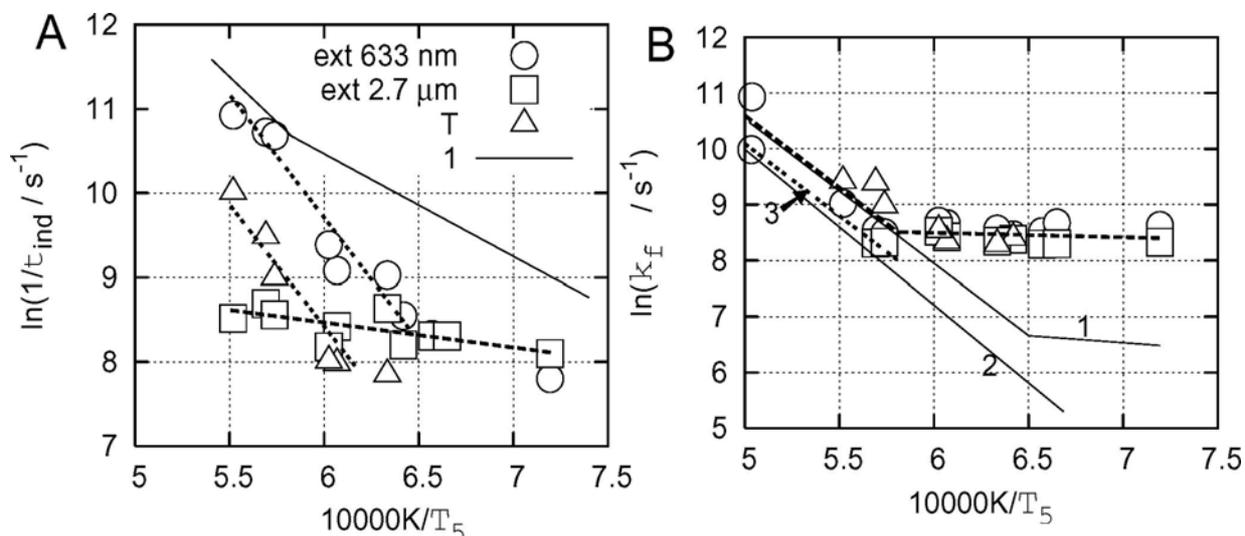


Рис. 6 Аррениусовский график обратного времени индукции  $\tau_{ind}$  (А) и эффективные константы скорости роста оптической плотности и температуры (В). Тонкими сплошными линиями обозначены: 1 - данные из [6]; 2- константа скорости распада  $\text{C}_3\text{O}_2$ , определенная в работе [7]. Пунктирная линия 3 – обратное время образования частиц  $\tau_{tot}$ , найденное в [8].

На рисунке 6 (А) тонкой сплошной линией нанесены данные из работы [6] для той же концентрации углерода при давлении 55 бар. Заметим, что для низких температур полученные результаты, которые измерены при значительно более малых давлениях, чем в работе [6], указывают на существенно более длительные индукционные времена.

На рисунке 6 (Б) приведено сравнение константы скорости роста температуры (треугольники) с эффективной скоростью роста оптической плотности (круги – 633 нм, квадраты - 2.7 мкм), которая определяется согласно [9] из реакции первого порядка:

$$\frac{dD(t)}{dt} = k_f \cdot (D_1 - D(t)) \quad (14)$$

Тонкой сплошной линией приведены данные [6], полученные в смесях 0.33%  $\text{C}_3\text{O}_2$  в аргоне при давлении 55 бар, т.е. приблизительно той же численной плотности углерода, но при давлении в 15 раз большем. Видно, что переход из режима с сильной температурной зависимостью в режим с температурно-независимой константой скорости происходит в

наших экспериментах с низким давлением при более высоких температурах и частицы формируются значительно быстрее.

Уменьшение времени индукции с увеличением давления может быть объяснено спецификой кинетики пиролиза  $C_3O_2$ , который согласно [7, 10] является лимитирующим шагом для образования частиц в этих условиях. Данное утверждение подтверждается совпадением обратного полного времени образования частиц (линия 3 рис. 6 Б), определяемого суммой времени индукции и обратной скорости образования частиц:

$$\tau_{total} = \tau_{ind} + 1/k_f \quad (15)$$

с константой скорости распада  $C_3O_2$ , измеренной в [7].

При низких температурах скорость роста температуры и обеих экстинкций совпадают и практически не зависят от температуры. Причина этого явления заключается в том, что, в соответствии с проведенным выше анализом, известно, что при температурах ниже  $1740\text{ K}$  за наблюдаемое время недоокись углерода распадается незначительно. На графике видно, что при температуре около  $1740\text{ K}$  происходит излом этой зависимости, и константы скорости роста линейно возрастают при повышении температуры за отраженной ударной волной.

### 3.4 Численное моделирование

Для анализа процессов, происходящих при распаде  $C_3O_2$ , и образовании малых углеродных кластеров было проведено численное моделирование, используя программу СНЕМКИН-II и модель, предложенную в [7] (табл. 2). Данная модель рассматривает весь комплекс процессов, начиная с пиролиза  $C_3O_2$  и заканчивая образованием частиц. Однако, в связи с большим числом неизвестных параметров при росте больших кластеров процесс образования частиц нами полностью не рассматривался. В рамках данной работы было проведено только два вида упрощенного моделирования: «первый» - это распад  $C_3O_2$  и образование кластеров до  $C_3$ , «второй» - распад  $C_3O_2$  и образование кластеров до  $C_{30}$ , предложенных в [7], как наибольших газообразных кластеров – прекурсоров конденсированных частиц.

Табл.2. Газофазный механизм теплового распада $C_3O_2$ и образования малых углеродных кластеров				
Реакция	A (см <sup>3</sup> , моль, с)	b	E (кДж/моль)	
<b>Тепловой распад <math>C_3O_2</math></b>				
$C+C_3O_2 \Rightarrow C_2+CO+CO$	3.60E+14	0	23000	(b)
$C+C_2O \Rightarrow C_2+CO$	4.50E+11	0.5	0	(c)
$C_2O+C_2O \Rightarrow C_2+CO+CO$	6.00E+12	0	23000	(d)
$C_2+C_2O \Rightarrow C_3+CO$	4.50E+11	0.5	0	(c)
$C_2+C_3O_2 \Rightarrow C_3+CO+CO$	4.50E+11	0.5	85000	(e)
<b>Рост малых кластеров</b>				
$C_n+C_2O \Rightarrow C_{n+1}+CO$	4.50E+11	0.5	0	$3 \leq n \leq 29$ , (c)
$C_n+C_3O_2 \Rightarrow C_{n+1}+CO+CO$	4.50E+11	0.5	85000	$3 \leq n \leq 29$ , (e)
$C_n+C \Rightarrow C_{n+1}+$	4.50E+11	0.5	0	$1 \leq n \leq 29$ , (c)
<b>Тепловой распад малых кластеров</b>				
$C_2+M \Rightarrow C+C+M$	1.22E+12	-1	1.34E+05	(f)
$C_2 \Rightarrow C+C$	2.90E+15	0	6.20E+05	(g)
$C_3+M \Rightarrow C+C_2+M$	1.22E+12	-1	1.84E+05	(f)
$C_3 \Rightarrow C+C_2$	1.90E+16	0	7.38E+05	(g)
$C_4 \Rightarrow C_2+C_2$	3.60E+16	0	5.78E+05	(g)

$C_4 \Rightarrow C_3 + C$	5.60E+15	0	4.60E+05	(g)
$C_5 \Rightarrow C_4 + C$	1.10E+16	0	7.00E+05	(g)
$C_5 \Rightarrow C_3 + C_2$	2.20E+16	0	5.40E+05	(g)
$C_6 \Rightarrow C_5 + C$	1.10E+17	0	5.08E+05	(g)
$C_6 \Rightarrow C_4 + C_2$	4.20E+17	0	5.88E+05	(g)
$C_6 \Rightarrow C_3 + C_3$	1.20E+17	0	3.10E+05	(g)
$C_7 \Rightarrow C_6 + C$	1.10E+17	0	6.49E+05	(g)
$C_7 \Rightarrow C_5 + C_2$	4.00E+18	0	5.37E+05	(g)
$C_7 \Rightarrow C_4 + C_3$	2.40E+18	0	5.00E+05	(g)
$C_8 \Rightarrow C_7 + C$	1.10E+17	0	5.31E+05	(g)
$C_8 \Rightarrow C_6 + C_2$	3.90E+18	0	5.60E+05	(g)
$C_8 \Rightarrow C_5 + C_3$	2.20E+19	0	3.30E+05	(g)
$C_8 \Rightarrow C_4 + C_4$	4.50E+19	0	5.70E+05	(g)
$C_9 \Rightarrow C_8 + C$	1.10E+17	0	6.46E+05	(g)
$C_9 \Rightarrow C_7 + C_2$	3.90E+18	0	5.57E+05	(g)
$C_9 \Rightarrow C_6 + C_3$	2.20E+19	0	4.68E+05	(g)
$C_9 \Rightarrow C_5 + C_4$	4.30E+20	0	5.15E+05	(g)
$C_{10} \Rightarrow C_9 + C$	1.10E+17	0	7.78E+05	(g)
$C_{10} \Rightarrow C_8 + C_2$	3.90E+18	0	8.04E+05	(g)
$C_{10} \Rightarrow C_7 + C_3$	2.20E+19	0	5.98E+05	(g)
$C_{10} \Rightarrow C_6 + C_4$	4.30E+20	0	7.86E+05	(g)
$C_{10} \Rightarrow C_5 + C_5$	4.00E+21	0	5.94E+05	(g)
<b>Коагуляция малых кластеров углерода</b>				
$C_2+C_2 \Rightarrow C_3+C$	2.5E+14	0	74900	(g)
$C_2+C_3 \Rightarrow C_4+C$	2.5E+14	0	74900	(g)
$C_n+C_m \Rightarrow C_{n+m}$	4.5E+12	0.5	0	$2 \leq n, m \leq 15,$ (h)
b,c,d – [10], e-[7], f-[11], g- [12], h- [11]				

Для проведения количественных расчетов по данной модели необходимо знать термодинамические данные образующихся кластеров. Термодинамические данные кластеров от  $C_2$  до  $C_{10}$  известны с достаточной степенью точности и брались из литературы. Данные по  $C_1$ - $C_2$  брались из [13],  $C_3$ - $C_{10}$  из [14, 15]. Для всех кластеров углерода больше  $C_{10}$  в литературе необходимые данные отсутствуют, и их оценка выполнена с использованием простейшей кусочно-линейной аппроксимации. На рис. 7 треугольниками представлена энтальпия образования кластеров  $C_n$ , ( $n=1-10, 60, 70$ ) при  $298 K$ . Рассмотрим два предельных случая расчета энтальпии образования нефуллереновых кластеров  $C_n$ ,  $10 < n \leq 30$ : 1) интерполяцией по значениям этой величины для кластеров  $C_n$ ,  $n = 10, 60, 70$  (Рис. 7 пунктирная линия), как предложено в [12]; 2) интерполяцией по значениям энтальпии образования для кластеров  $C_n$ ,  $n \leq 10$  (Рис. 7 штрих-пунктирная линия). Очевидно, что истинные значения энтальпии образования кластеров  $C_n$ ,  $10 < n \leq 30$  будут находиться в диапазоне, ограниченном данными предельными случаями. В первом случае, энтальпия образования кластера  $C_{30}$  при  $298 K$  будет иметь значение  $3170$  кДж/моль, а во втором –  $5100$  кДж/моль, что практически соответствует энтальпии образования фуллереноподобных кластеров  $C_{70}$  в первом случае. В ходе данной работы при расчете брались термодинамические данные, полученные интерполяцией по значениям энтальпии образования для кластеров  $C_n$ ,  $n \leq 10$ . Следует отметить, что в данном приближении тепловыделение при анализе полученных данных может быть несколько заниженным.

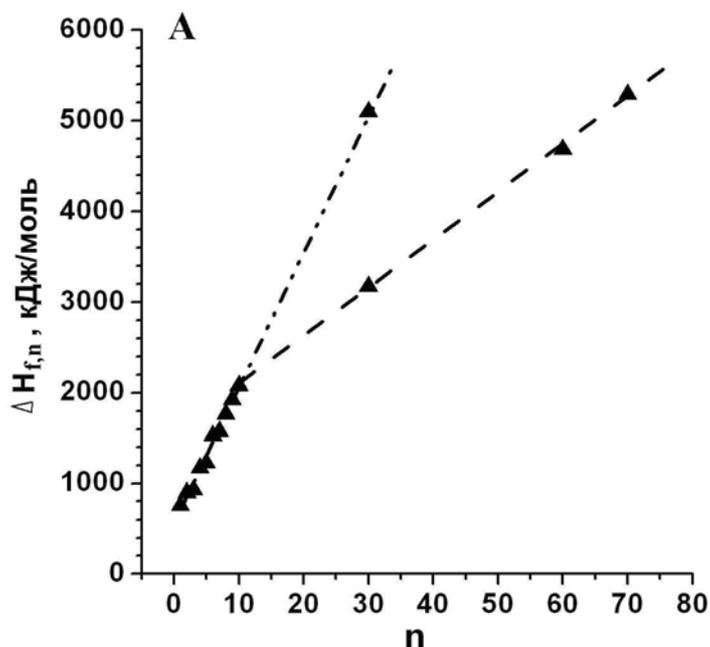


Рис. 7 Энтальпия образования углеродных кластеров при температуре 2000 К

На рис. 8А показаны профили температуры и концентраций при низкой начальной температуре – 1520 К. На левом графике видно, что распад  $C_3O_2$  чисто эндотермический процесс. Степень и скорость диссоциации  $C_3O_2$  при этой температуре очень малы, поэтому невелико поглощение тепла (уменьшение температуры – около 40 К). Правый график показывает практически постоянную температуру – в этом случае поглощение тепла в результате диссоциации компенсируется тепловыделением при росте кластеров до  $C_{30}$ . Экспериментально полученный профиль температуры также демонстрирует постоянное значение.

При более высоких температурах, около 1740 К, кинетические процессы протекают быстрее и практически все молекулы  $C_3O_2$  (более 95%) распадаются за время наблюдения. В этом случае падение температуры вследствие «чистого пиролиза» было бы около 150 К, но, как и в предыдущем случае, образование кластеров  $C_{30}$  полностью компенсирует данную потерю тепла. На экспериментально полученном профиле температуры заметно увеличение  $T$  выше начальной  $T_3=1740$  К, что может быть объяснено выделением тепла при образовании конечных частиц из кластеров  $C_{30}$ .

При высоких температурах около 2000 К расчетный профиль температуры на правом графике также демонстрирует постоянное значение, в то время как в экспериментах наблюдается резкий рост температуры смеси  $\approx 250$  К сразу же за отраженной ударной волной. Из графиков хода концентраций видно, что в этом случае процессы пиролиза и тепловыделения в результате образования углеродных наночастиц протекают значительно быстрее разрешающей способности метода.

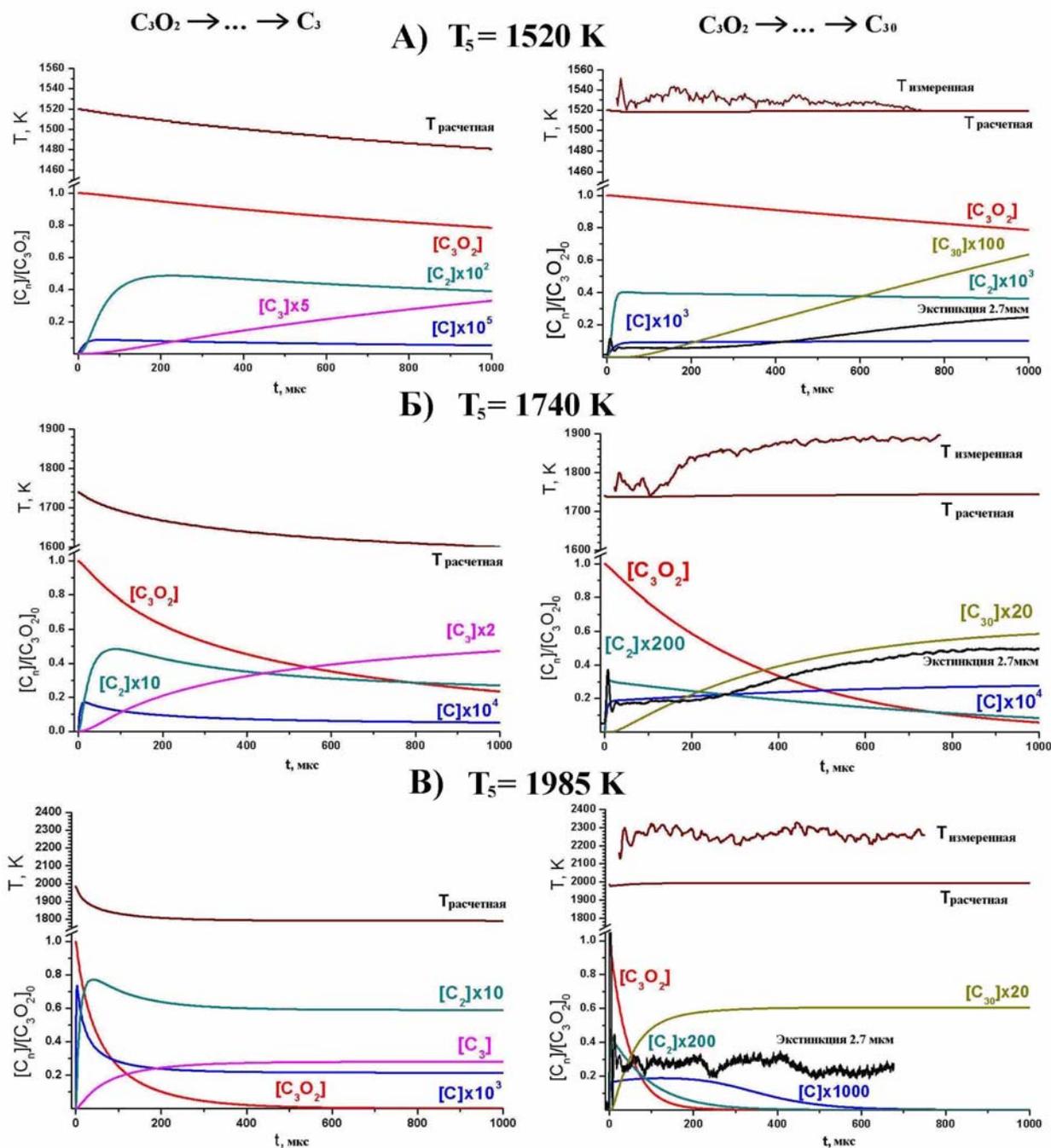


Рис. 8 Численный расчет концентраций  $[C_3O_2]$ ,  $[C_2]$ ,  $[C_{30}]$  при температурах 1520K, 1740K и 1985K, а также экспериментальные профили экстинкции и температуры.

### 3.5 Определение тепловыделения

Используя результаты, полученные в ходе данной работы и результаты работ [8, 9] была произведена оценка тепловыделения в ходе процессов пиролиза  $C_3O_2$  и роста углеродных частиц при температурах выше  $1740\text{ K}$ , когда за время эксперимента исходное вещество  $C_3O_2$  полностью распадается. Как было отмечено выше, численные расчеты показали, что тепловые эффекты пиролиза  $C_3O_2$  и тепловыделения в результате образования прекурсоров ( $C_{30}$ ) полностью компенсируют друг друга. Таким образом, наблюдаемое в экспериментах увеличение температуры смеси соответствует тепловыделению при образовании конечных частиц из прекурсоров.

Охлаждением смеси вследствие эффекта теплопроводности за время проведения эксперимента ( $<1\text{мс}$ ) можно пренебречь, поэтому баланс энергии  $Q_f$  для образовавшихся частиц при постоянном давлении найдем, используя закон Гесса:

$$Q_p = \Delta_r H = \sum_{\text{продукты}} \beta_i H_i - \sum_{\text{исходные}} \alpha_j H_j, \quad (16)$$

где  $H_i$  – энтальпии образования исходных веществ, а  $H_i$  – энтальпии образования продуктов реакции. Для смеси  $3\%C_3O_2+5\%CO_2+Ar$  при полном распаде сабокси углерода разница в суммарной энтальпии образования смеси в двух предельных случаях - когда весь углерод находится в атомарном состоянии ( $T=2000\text{ K}$ ,  $c_p=20.839\text{ кДж/(моль}\cdot\text{K)}$ ) или в виде графита, будет составлять 0.5%. Поэтому, для данной оценки будем считать, что углерод находится в виде графита.

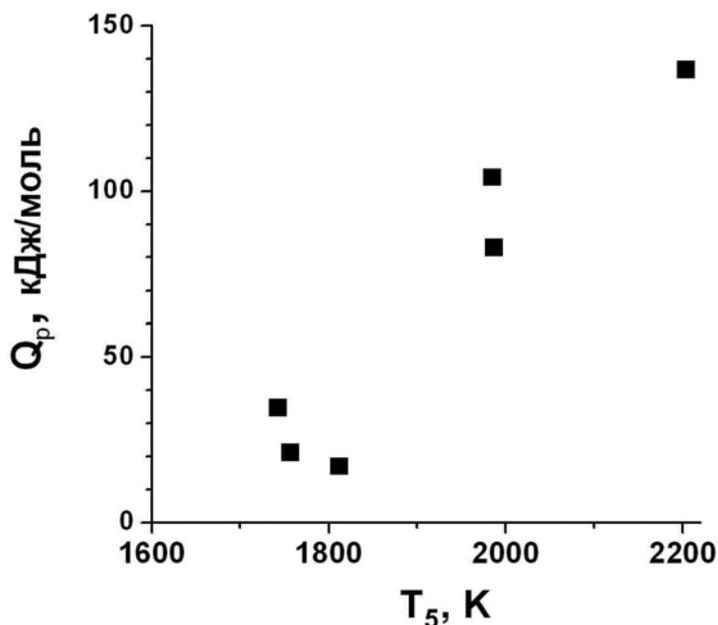


Рис. 9 Суммарное тепловыделение в ходе пиролиза  $C_3O_2$  и роста углеродных частиц.

На рис. 9 представлено тепловыделение, рассчитанное по формуле (17). Из рисунка видно значительное увеличение тепловыделения от  $\sim 25 \pm 5$  кДж/моль при  $T=1750\text{ K}$  до  $\sim 140 \pm 25$  кДж/моль при  $T=2200\text{ K}$ . Большая погрешность в нахождении  $Q_p$  вызвана тем, что неточность определения температуры может достигать  $\pm 50\text{ K}$ , а разность измеренной и расчетной температур находилась в диапазоне от 50 до 200 K.

## 4 Результаты в смесях с $CCl_4$ и $C_2Cl_4$

### 4.1 Тепловые эффекты пиролиза $CCl_4$ .

В ходе данной работы было проведено несколько серий экспериментов со смесями  $[1.5\%, 3\%]CCl_4+5\%CO_2+Ar$  в диапазоне температур  $1400 - 3000\text{ K}$  и давлений  $2.8 - 3.5\text{ атм}$ . В экспериментах были проведены измерения эмиссионных и абсорбционно-эмиссионных сигналов на длине волны  $\lambda=2.7\text{ мкм}$ , а также лазерно-абсорбционных сигналов на  $633\text{ нм}$ .

На рис. 10 показаны эмиссионные и эмиссионно-абсорбционные сигналы, полученные в экспериментах со смесями  $1.5\%CCl_4+5\%CO_2+Ar$  и  $3\%CCl_4+5\%CO_2+Ar$  при  $T_5=2256\text{ K}$ ,  $P_5=3.2\text{ атм}$  и  $T_5=2498\text{ K}$ ,  $P_5=3.1\text{ атм}$ , соответственно. Под ними приведены профили экстинкции и фактической температуры за отраженной ударной волной, полученные из

этих измерений. Падающая ударная волна наблюдается в исследуемом сечении в момент времени  $t=0$  мкс. После прохождения фронта ударной волны в обоих случаях заметно изменение эмиссионных и эмиссионно-абсорбционных сигналов, обусловленное ростом температуры и давления за падающей ударной волной. Пик температуры, видимый на графиках в момент прихода отраженной ударной волны при  $t \approx 70$  мкс, вызван ширен эффектом в абсорбционном канале. Вследствие этого не удаётся измерить начальную температуру за ударной волной  $T_5$ , поскольку распад  $CCl_4$  происходит за несколько микросекунд. В результате, сразу за пиком мы видим фактическую температуру, установившуюся после пиролиза исходных молекул и процесса образования малых углеродных кластеров (прекурсоров наночастиц). Пунктирной линией на графиках показана расчетная температура  $T_5$ . Хорошо видно, что фактическое значение температуры лежит существенно ниже расчетной  $T_5$ . Через несколько сотен микросекунд ( $t \approx 300$  мкс в эксперименте с  $1.5\%CCl_4$  и  $t \approx 150$  мкс с  $3\%CCl_4$ ) после прохождения отраженной ударной волны наблюдается рост сигнала экстинкции на длине волны  $633$  нм, отражающий процесс формирования углеродных частиц. Позднее, еще через примерно  $100$  мкс наблюдается активный рост эмиссионных и эмиссионно-абсорбционных сигналов в ИК области, соответствующий дальнейшему росту частиц и увеличению их коэффициентов экстинкции в ИК диапазоне. Однако температура смеси при этом практически не меняется.

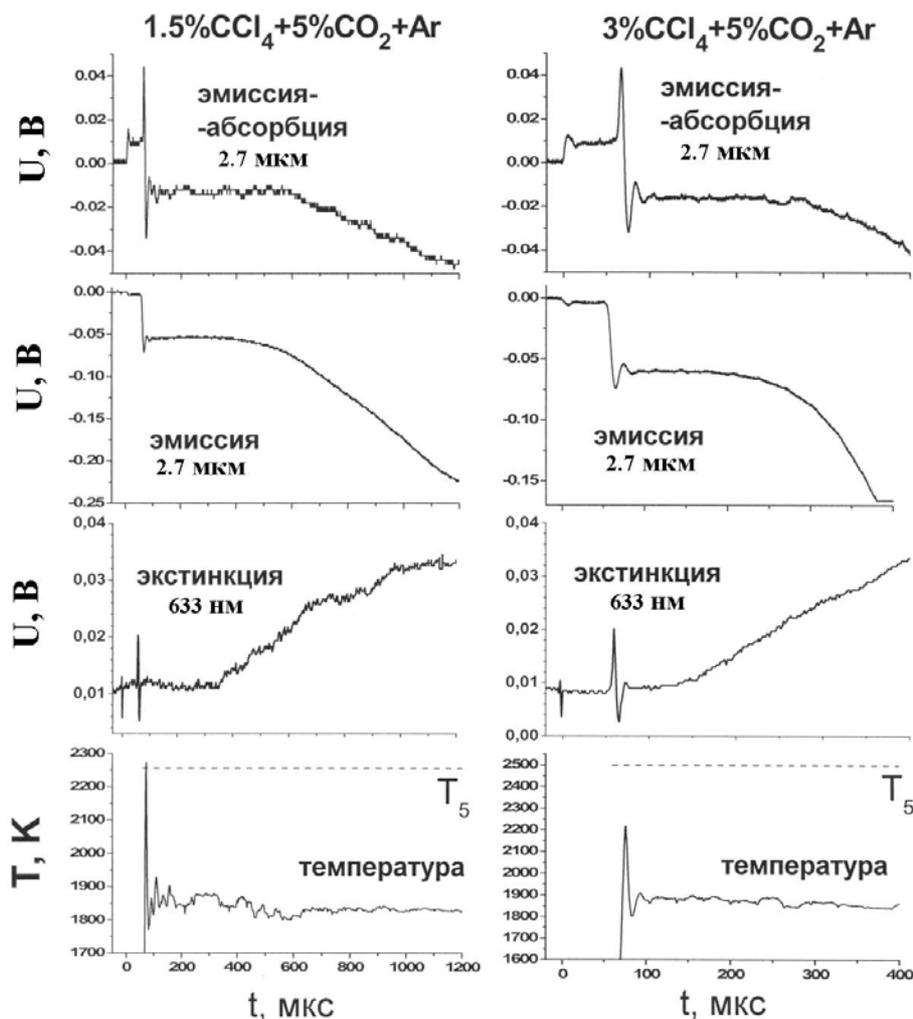


Рис. 10. Эмиссионно-абсорбционные, эмиссионные сигналы и профили измеренных температур, полученные в смесях: а)  $1.5\%CCl_4+5\%CO_2+Ar$   $T_5=2256$  К,  $P_5=3.2$  атм; б)  $3\%CCl_4+5\%CO_2+Ar$  при  $T_5=2498$  К,  $P_5=3.1$  атм.

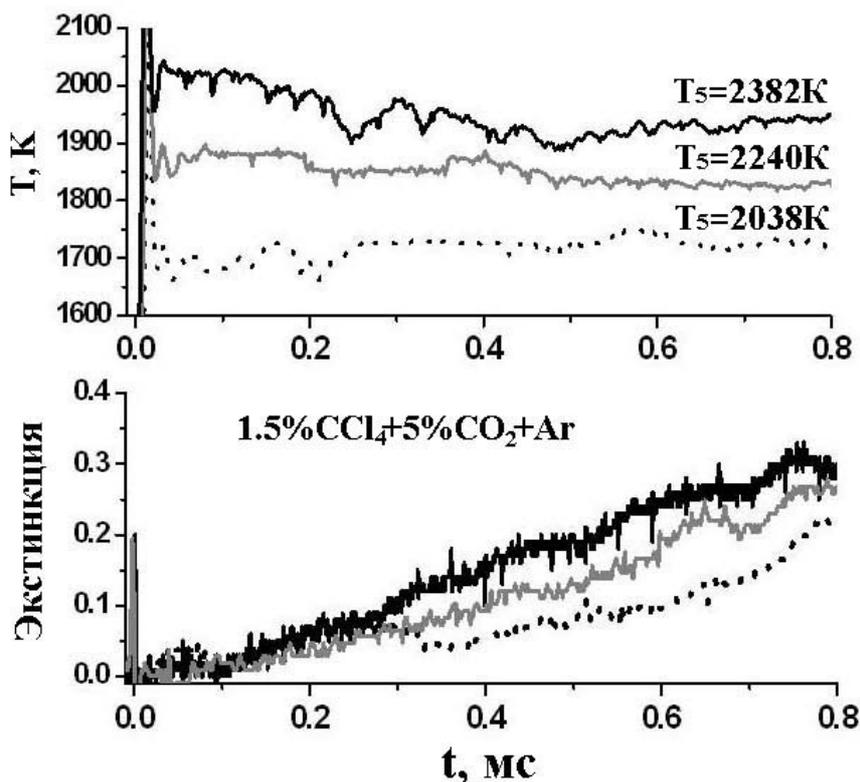


Рис. 11 Профили температур и экстинкции, полученные в смеси  $1.5\%CCl_4+5\%CO_2+Ar$ .

На следующем рисунке 11 можно видеть, как меняются профили температур и сигналы экстинкции в зависимости от температуры смеси за отраженной ударной волной. При  $T_5=2038\text{ K}$  измеренная температура практически не меняется за время эксперимента. При увеличении начальной температуры за отраженной ударной волной ( $T_5=2240\text{ K}$  и  $T_5=2382\text{ K}$ ) можно видеть спад температуры, который вероятнее всего можно объяснить изменением механизма пиролиза  $CCl_4$  (т.е. изменением состава продуктов реакции) при увеличении температуры.

#### 4.1.2 Температурный эффект пиролиза $CCl_4$ и образования углеродных наночастиц.

В ходе проведенных экспериментов была получена информация о суммарном температурном эффекте пиролиза  $CCl_4$  и процесса выделения тепла вследствие роста углеродных частиц при температурах  $1450 - 3050\text{ K}$ . На рис. 12 приведена зависимость измеренной  $T_{exp}$  и замороженной  $T_5$  температур от скорости падающей ударной волны. В качестве измеренной бралась усредненная температура в момент выхода сигнала экстинкции на максимум. Треугольники соответствуют экспериментам, проведенным со смесью  $1.5\%CCl_4+5\%CO_2+Ar$ , а квадраты - с  $3\%CCl_4+5\%CO_2+Ar$ . Из графика видно, что зависимость измеренной температуры от скорости падающей ударной волны имеет линейный вид и угол наклона графика измеренной температуры существенно меньше угла наклона графика расчетной температуры. Этот факт свидетельствует об увеличении разности между расчетной и измеренной температурами с возрастанием скорости падающей ударной волны.

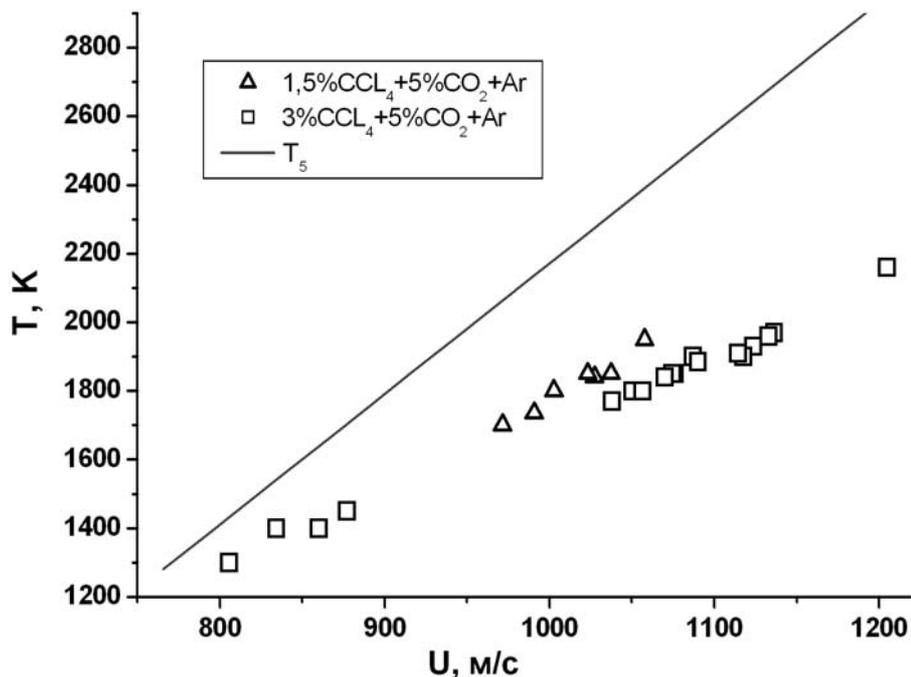


Рис. 12 Зависимость расчетной температуры за отраженной ударной волной и температур, измеренных в смесях  $1.5\% \text{CCl}_4 + 5\% \text{CO}_2 + \text{Ar}$  и  $3\% \text{CCl}_4 + 5\% \text{CO}_2 + \text{Ar}$  от скорости падающей ударной волны.

На рис. 13 показана зависимость разности усредненной измеренной и расчётной температур  $\Delta T = T_{\text{exp}} - T_5$  от расчетной температуры и приведена зависимость нормированной конечной оптической плотности  $D$  от  $T_5$  на длине волны  $633 \text{ нм}$ . Квадратами и треугольниками обозначены результаты, полученные в смесях содержащих  $3\% \text{CCl}_4$  и  $1.5\% \text{CCl}_4$ , соответственно.

Монотонное возрастание  $\Delta T$  на всем интервале расчетных температур  $1400 - 3000 \text{ K}$  обусловлено, по-видимому, несколькими причинами. В частности, можно с достаточной долей уверенности предположить, что на интервале  $1400 - 2300 \text{ K}$  (соответствующем левой, восходящей ветви колоколов экстинкции) оно связано преимущественно с увеличением степени распада  $\text{CCl}_4$  и фрагментов. С другой стороны, уменьшение теплового эффекта при низких температурах можно объяснить реакциями образования хлороуглеродов, в частности,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , составляющего по данным [16] до  $50\%$  в частицах, образовавшихся при распаде  $\text{CCl}_4$  при температурах меньше  $1800 \text{ K}$ . При температурах в интервале  $2300 - 3000 \text{ K}$  (правая, нисходящая ветвь)  $\text{CCl}_4$  распадается полностью, поэтому дальнейший рост  $\Delta T$  может вызываться лишь изменением кинетического механизма различных реакций, протекающих после пиролиза  $\text{CCl}_4$ .

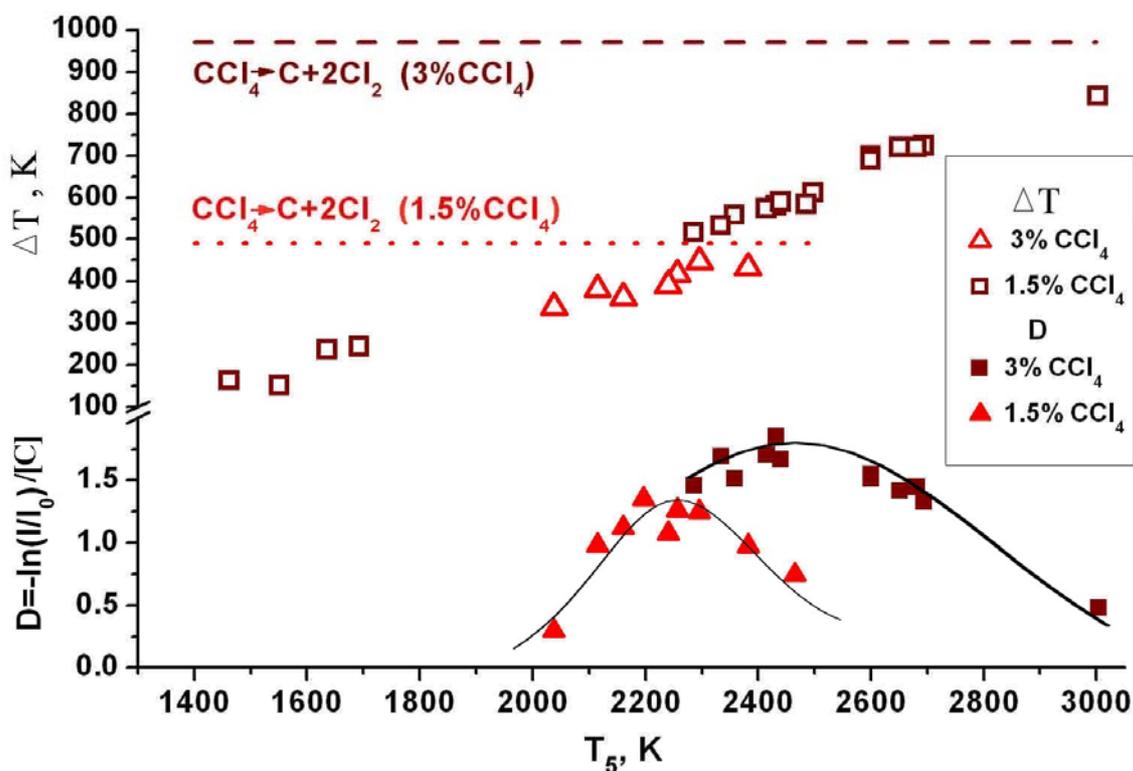


Рис. 13 Зависимость разности измеренной и расчетной температур  $\Delta T = T_{\text{exp}} - T_5$  и конечной оптической плотности на длине волны 633 нм от расчетной температуры в смесях  $1.5\% \text{CCl}_4 + 5\% \text{CO}_2 + \text{Ar}$  и  $3\% \text{CCl}_4 + 5\% \text{CO}_2 + \text{Ar}$ .

Из рисунка видно, что разность между  $\Delta T$  в смесях содержащих  $1.5\% \text{CCl}_4$  и  $3\% \text{CCl}_4$  незначительна и составляет  $100 - 150 \text{ K}$ . Данный факт также можно объяснить наличием экзотермических реакций образования вторичных хлоруглеродов  $\text{C}_n\text{Cl}_m$ . Вероятность данных реакций в смеси с  $3\% \text{CCl}_4$  существенно выше, вследствие чего они значительно сильнее компенсируют падение температуры при пиролизе  $\text{CCl}_4$ . Для наглядности данных утверждений на графике приведены линии, соответствующие падению температуры в результате реакции  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{Cl}_2$  в смесях  $3\% \text{CCl}_4 + 5\% \text{CO}_2 + \text{Ar}$  (штриховая) и  $1.5\% \text{CCl}_4 + 5\% \text{CO}_2 + \text{Ar}$  (пунктирная).

#### 4.1.3 Температурная зависимость оптической плотности.

При расчете конечной оптической плотности использовались значения сигналов экстинкции, достигаемые ими при выходе на плато, т.е. их максимальное значение. На рисунке 14 приведена зависимость оптической плотности, нормированной на полную концентрацию углерода в смеси  $[C]$ , от расчетной (А) и измеренной (Б) температур на длине волны 633 нм в смесях  $[1.5\% \text{ и } 3\%] \text{CCl}_4 + 5\% \text{CO}_2 + \text{Ar}$ . На рис. 14 А хорошо заметен сдвиг колоколообразной зависимости оптической плотности в область высоких температур по мере увеличения содержания  $\text{CCl}_4$  в смеси – максимум оптической плотности в смесях, содержащих  $1.5\%$  и  $3\% \text{CCl}_4$ , наблюдается соответственно при  $T_5 \approx 2200 \text{ K}$  и  $T_5 \approx 2400 \text{ K}$ . Колокол оптической плотности, построенный на рис. 14 Б в зависимости от измеренной температуры, является более узким, чем в зависимости от расчетной температуры. По спадающей части колокола видно, что при увеличении расчетной температуры на

несколько сотен градусов измеренная температура меняется всего на несколько десятков градусов. Наблюдаемый эффект в меньшей степени выражен для данных, полученных в экспериментах со смесью  $1.5\%CCl_4+5\%CO_2+Ar$ . Из графика видно, что максимумы колоколов оптической плотности для обеих смесей совпадают и соответствуют температуре  $T_{max} \approx 1850 \pm 50 K$ .

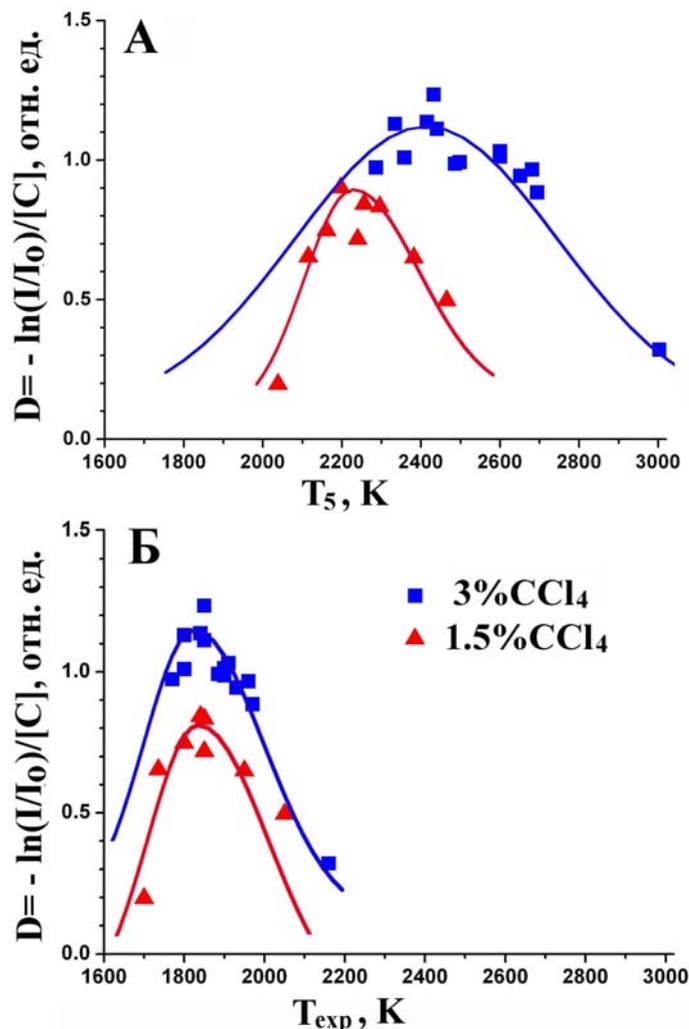


Рис. 14 Зависимость оптической плотности, нормированной на  $[C]$ , от расчетной (А) и измеренной (Б) температур на длине волны 633 нм в смесях  $[1.5 \text{ и } 3\%CCl_4+5\%CO_2+Ar]$ .

На рис. 15 отображена зависимость значений расчетных температур, соответствующих максимальному выходу частиц, от содержания  $CCl_4$  в смеси. Приведены данные, полученные в настоящей работе, а также данные из [17, 18]. Как видно из графика, зависимость  $T_{max}$  от концентрации  $CCl_4$  имеет нелинейный вид. Это, очевидно, обусловлено двумя причинами. Во-первых, уменьшение концентрации атомов углерода в смеси приводит к уменьшению выхода частиц (вплоть до некоторого предела, за которым формирования частиц вообще не происходит). Т.к. образование частиц является экзотермическим процессом, падение выхода частиц приводит к дополнительному снижению конечной температуры смеси. Во-вторых, уменьшение содержания многоатомных молекул в смеси приводит к уменьшению ее полной теплоемкости и, как следствие, более крутому ходу зависимости  $T_{max}=f([C])$ . Следует отметить, что концентрация  $0.2\%CCl_4$  является минимально возможной, при которой выполняется критерий предела образования сажевых частиц  $[C]_{кр} \approx (3-5) \cdot 10^7 \text{ моль/см}^3$  [19].

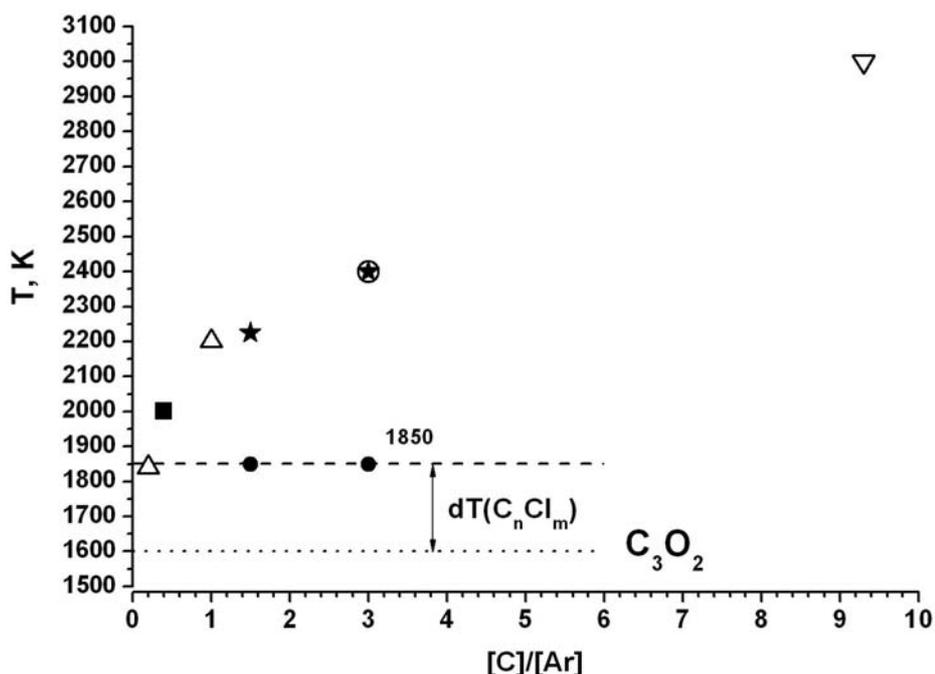


Рис. 15 Расчетная температура, соответствующая максимуму оптической плотности в зависимости от содержания  $CCl_4$  в смеси; ★ - данная работа, ■ - [8], △ - [17], ▽ - [18]. Кружками обозначены экспериментально найденные температуры максимумов оптической плотности в ходе данной работы.

На графике кружками отмечены измеренные температуры максимумов колоколов оптической плотности. Было найдено, что оптическая плотность углеродных частиц в смеси с разным содержанием  $CCl_4$  имеет наибольшее значение при одной и той же фактической (измеренной) температуре  $\approx 1850 \pm 50 K$ . Из графика видно, что реальная температура максимумов оптической плотности в смесях содержащих 1.5%  $CCl_4$  и 3%  $CCl_4$  с хорошей степенью точности совпадает с температурой, соответствующей максимуму колокола в случае минимально возможной концентрации  $CCl_4$ , и имеет значение  $\approx 1850 \pm K$ .

На графике для сравнения приведены данные, полученные в смеси с  $C_3O_2$ . Наблюдаемая разница в значении температур максимального выхода частиц может быть объяснена различием процессов пиролиза исходных прекурсоров и различием конечных продуктов реакции.

## 4.2 Тепловые эффекты пиролиза $C_2Cl_4$ .

### 4.2.1 Результаты экспериментов.

В ходе данного исследования было проведено несколько серий экспериментов со смесями  $[0.5\%, 1\% \text{ и } 3\%]C_2Cl_4 + 5CO_2 + Ar$  в диапазоне температур  $1930-2630 K$  и давлений  $3.07-3.44 \text{ атм}$ .

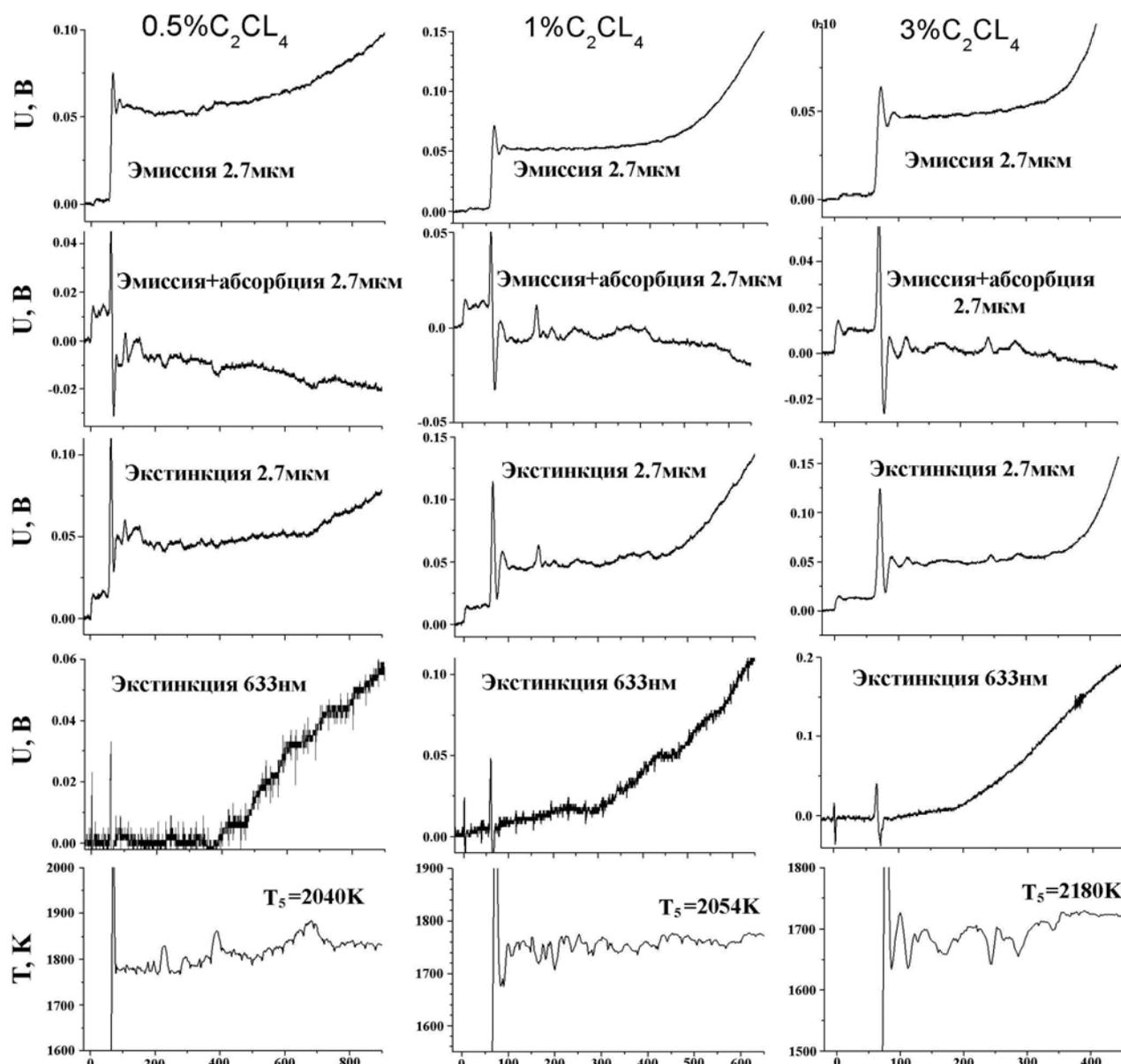


Рис. 16 Эмиссионно-абсорбционные, эмиссионные сигналы и профили измеренных температур, полученные в смесях: А)  $0.5\%C_2Cl_4+5\%CO_2+Ar$  ( $T_5=2040$  К,  $P_5=3.13$  атм); Б)  $1\%C_2Cl_4+5\%CO_2+Ar$  ( $T_5=2054$  К,  $P_5=3.22$  атм); В)  $3\%C_2Cl_4+5\%CO_2+Ar$  ( $T_5=2180$  К,  $P_5=3.44$  атм).

На рис. 16 показаны эмиссионные и эмиссионно-абсорбционные сигналы, полученные в экспериментах со смесями  $0.5\%C_2Cl_4+5\%CO_2+Ar$  ( $T_5=2040$  К,  $P_5=3.13$  атм),  $1\%C_2Cl_4+5\%CO_2+Ar$  ( $T_5=2054$  К,  $P_5=3.22$  атм) и  $3\%C_2Cl_4+5\%CO_2+Ar$  ( $T_5=2180$  К,  $P_5=3.44$  атм). Под ними приведены профили экстинкции на 2.7 мкм и 633 нм, а также профили фактической температуры за отраженной ударной волной, полученные из этих измерений. Падающая ударная волна приходит в исследуемое сечение в момент времени  $t=0$  мкс. Хорошо видно, что фактическое значение температуры, также как и при пиролизе  $CCl_4$ , лежит существенно ниже расчетной  $T_5$ . На приведенных графиках видно, что измеренная температура в данных смесях за время эксперимента незначительно возрастает ( $\approx 50-100$  К). Полученные профили температур характерны для всего температурного диапазона, в котором проводились эксперименты. Из графика видно, что профили температур, полученные в смесях с  $C_2Cl_4$  аналогичны профилям температур в смесях с  $CCl_4$ .

#### 4.2.2 Температурный эффект пиролиза $C_2Cl_4$ и образования углеродных наночастиц.

Анализ полученных результатов позволил определить суммарный температурный эффект пиролиза  $C_2Cl_4$  и процесса выделения тепла при формировании углеродных наночастиц при температурах 1900 – 2700 К. На рис. 17 приведена зависимость измеренной  $T_{exp}$  и расчетной  $T_5$  температур от скорости падающей ударной волны. В качестве измеренной бралась температура на временном участке, соответствующем максимальному значению сигнала экстинкции. Кружки соответствуют экспериментам, проведенным в смеси с содержанием 0.5%  $C_2Cl_4$ , треугольники – с 1%  $C_2Cl_4$ , а квадраты с 3%  $C_2Cl_4$ . Для каждой из трех смесей полученные точки хорошо интерполируются прямыми. Как и в экспериментах с  $CCl_4$ , разность между расчетной и измеренной температурами возрастает с увеличением скорости падающей ударной волны.

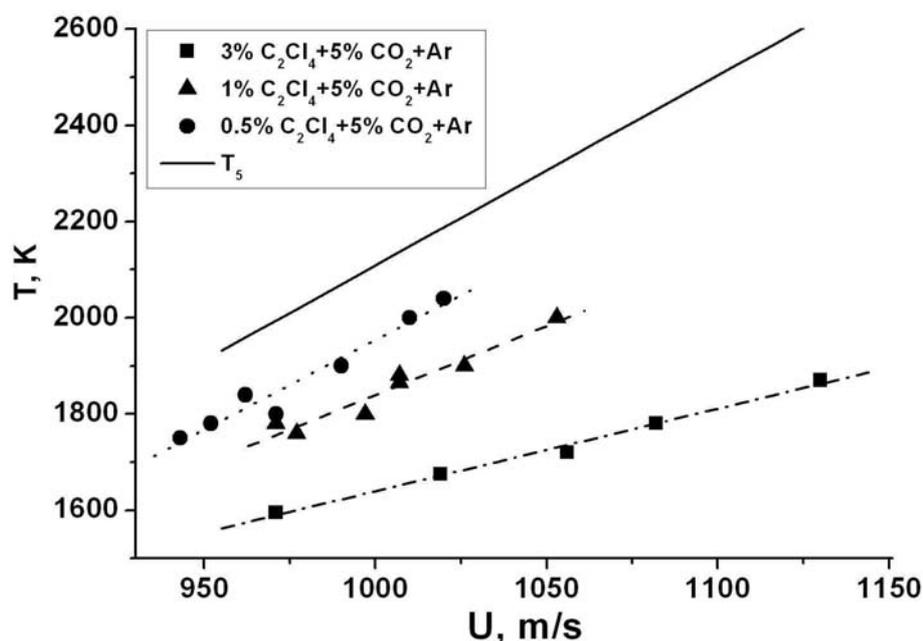


Рис. 17 Зависимость расчетной температуры за отраженной ударной волной и температур, измеренных в смесях [0.5%, 1%, 3%] $C_2Cl_4+5\%CO_2+Ar$  от скорости падающей ударной волны.

На рис. 18 приведена зависимость разности усредненной измеренной и расчётной температур  $\Delta T = T_{exp} - T_5$ , а также зависимость нормированной конечной оптической плотности  $D$  на длине волны 633 нм от расчетной температуры за отраженной ударной волной. Квадраты, треугольники и круги соответствуют экспериментам, проведенным в смесях с 3%  $C_2Cl_4$ , 1%  $C_2Cl_4$ , 0.5%  $C_2Cl_4$ , соответственно. Пунктирной (0.5%  $C_2Cl_4$ ), штриховой (1%  $C_2Cl_4$ ) и сплошной (3%  $C_2Cl_4$ ) линиям соответствует тепловой эффект в результате реакции  $C_2Cl_4 \rightarrow C_2 + 2Cl_2$  для каждой смеси. Из графика видно, что для смесей [0.5, 1%] $C_2Cl_4+5\%CO_2+Ar$  экспериментальные данные хорошо совпадают с расчетом и тепловой эффект в смеси 1% $C_2Cl_4+5\%CO_2+Ar$  в два раза больше теплового эффекта в экспериментах со смесью 0.5% $C_2Cl_4+5\%CO_2+Ar$ . В смеси с 3%  $C_2Cl_4$  разность измеренной и замороженной температур  $\Delta T$  значительно ниже разности температур  $\Delta T$  в результате реакции  $C_2Cl_4 \rightarrow C_2 + 2Cl_2$ . Данный факт можно объяснить наличием экзотермических реакций фрагментов распада  $C_2Cl_4$ , которыми в случае бедных смесей можно пренебречь.

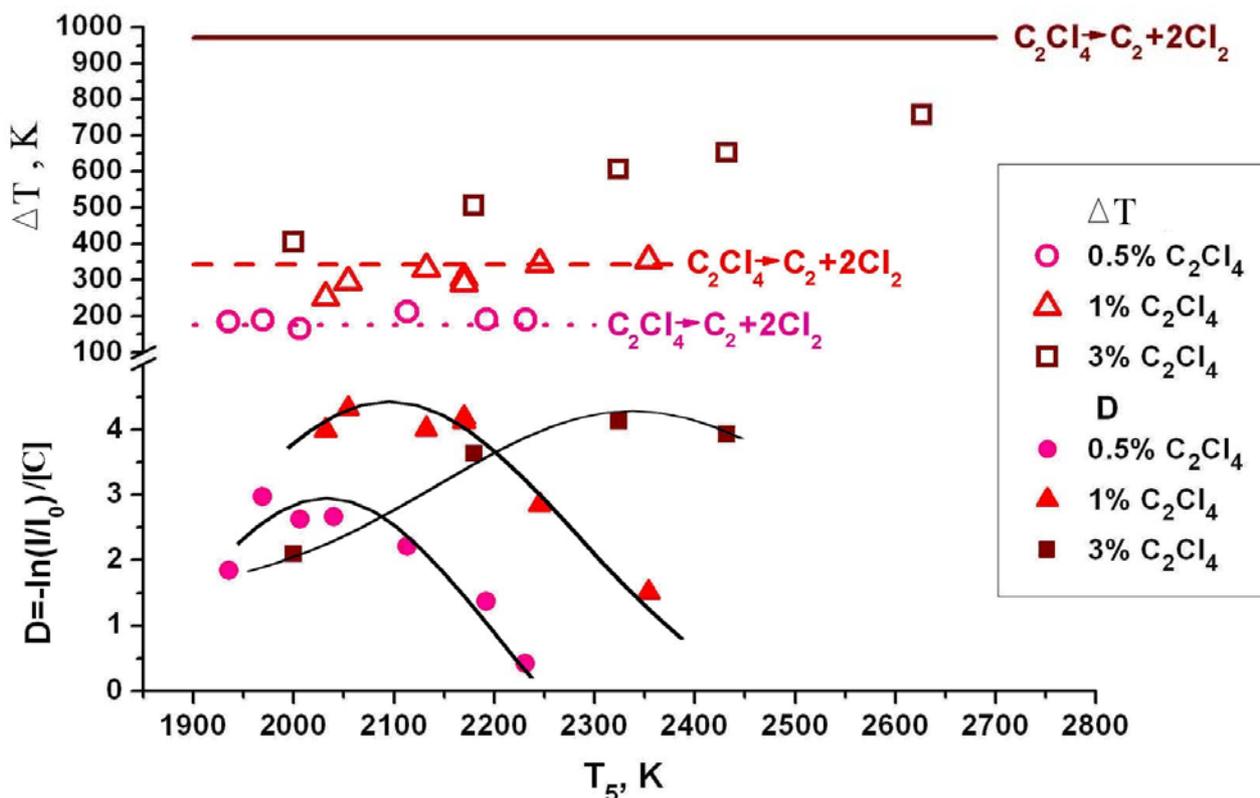


Рис. 18 Зависимость разности измеренной и расчетной температур  $\Delta T = T_{\text{exp}} - T_5$  и конечной оптической плотности на длине волны 633 нм от расчетной температуры в смесях [0.5, 1, 3]%  $C_2Cl_4 + 5\% CO_2 + Ar$ .

#### 4.2.3 Температурная зависимость оптической плотности.

На рисунке 19 приведена зависимость оптической плотности, нормированной на полную концентрацию углеродных атомов  $[C]$ , от расчетной (А) и измеренной (Б) температур на длине волны 633 нм в смесях [0.5%, 1% и 3%] $C_2Cl_4 + 5\% CO_2 + Ar$ . Так как  $Y \sim D/[C]$ , то фактически, на рисунке приведена зависимость относительного выхода частиц от температуры. На рисунке 19 А кривые имеют классический колоколообразный вид. На нижнем графике (рис 19 Б), как и в экспериментах с  $CCl_4$  (см. рис.14), наблюдается сужение и сдвиг колоколов выхода частиц в сторону низких температур. Положения максимумов колоколов для смесей с различным содержанием  $C_2Cl_4$  практически совпадают и соответствуют температуре  $1780 \pm 50 K$ . Отметим, что погрешность измерения температуры в диапазоне температур 1600 – 2000 K составляет  $\pm 50 K$ .

На рис. 20 сопоставлены зависимости значений расчетных температур, соответствующих максимальному выходу частиц, от содержания  $CCl_4$  и  $C_2Cl_4$  в смеси. Закрашенные квадраты соответствуют расчетной температуре максимумов колоколов в смесях с  $CCl_4$ , полученным в данной работе и в [9, 17, 18]. Полыми квадратами обозначены значения измеренных в данной работе температур, соответствующих максимумам колоколов выхода частиц в смесях с  $CCl_4$ . Закрашенными треугольниками обозначены расчетные температуры максимумов колоколов в смесях с  $C_2Cl_4$ , полученные в ходе данной работы и в [8]. Полые треугольники – это измеренные в данной работе температуры максимумов колоколов. На рисунке видно, что температуры в смеси с  $C_2Cl_4$  имеют меньшие значения, чем в смеси с  $CCl_4$  при одних и тех же концентрациях атомов углерода в смеси, что объясняется большим значением эндотермики распада  $CCl_4$ . Сплошными линиями на графике обозначены измеренные значения температур  $T_{\text{max}}$ , соответствующих максимумам колоколов, которые имеют значения  $T_{\text{max}}^{CCl_4} \approx 1850 \pm 50 K$  и  $T_{\text{max}}^{C_2Cl_4} \approx 1770 \pm 50 K$ .

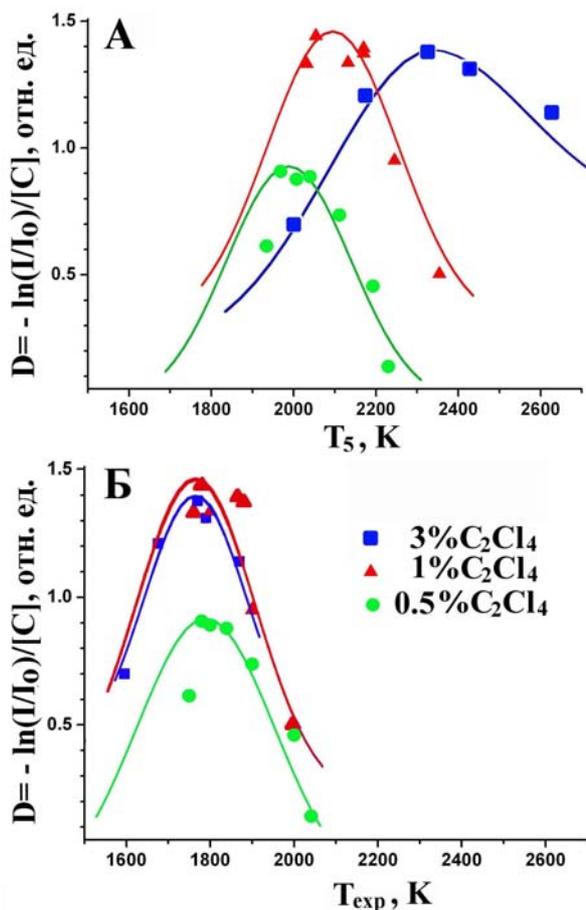


Рис. 19 Зависимость оптической плотности, нормированной на  $[C]$ , от расчетной (А) и измеренной (Б) температур на длине волны 633 нм в смесях  $[0.5, 1, 3]\%C_2Cl_4+5\%CO_2+Ar$ .

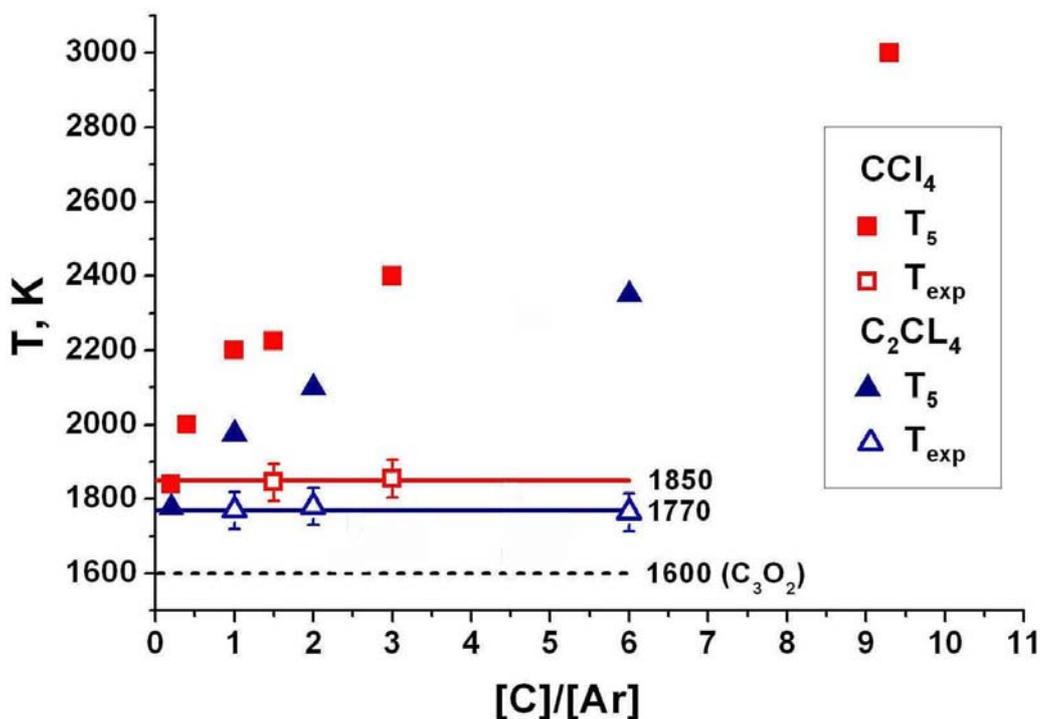


Рис. 20 Температура, соответствующая максимуму выхода частиц в зависимости от содержания  $CCl_4$  и  $C_2Cl_4$  в смеси.

## 5 Исследование тепловых процессов при пиролизе $C_6H_6$ и формировании углеродных наночастиц.

### 5.1 Результаты экспериментов.

Данный раздел посвящен исследованию тепловых процессов при пиролизе  $C_6H_6$  и последующем формировании углеродных частиц. Эксперименты проводились в смесях  $[0.25\%, 0.5\%, 1\%, 2\%]C_6H_6+5\%CO_2+Ar$  при температурах  $T_5=1600-2500 K$  и давлениях  $P_5=2.8-3.5 \text{ атм}$  за отраженными ударными волнами. В ходе проведенных экспериментов были получены временные профили температур и сигналы экстинкции на длине волны  $633 \text{ нм}$ . На рис. 21 приведены характерные профили температур и сигналы экстинкции, полученные в смеси  $2\%C_6H_6$  при давлениях  $P_5=2.8-3.5 \text{ атм}$ .

В момент времени  $t = 0 \text{ мкс}$  в исследуемое сечение приходит отраженная ударная волна и виден соответствующий резкий скачок температуры. Следует отметить, что в экспериментах не удавалось зарегистрировать начальную (замороженную) температуру за отраженной ударной волной, т.к. в первые  $10-15 \text{ мкс}$  этому препятствовал шлирен эффект. На графике экстинкции в момент времени  $t = 0 \text{ мкс}$  также виден пик шлирен сигнала, соответствующий приходу отраженной ударной волны. Из приведенных графиков видно, как ведут себя профили температур с ростом  $T_5$ . При низких температурах  $T_5=1843 K$  и  $T_5=2144 K$  (фиолетовый и синий сигналы) процесс пиролиза  $C_6H_6$  довольно сильно растянут по времени и за время эксперимента наблюдается плавный спад температуры. В этом случае тепловой эффект пиролиза  $C_6H_6$  превалирует над тепловыделением при образовании сажевых частиц. При температуре  $T_5 \approx 2315 K$  (зеленый сигнал) после резкого спада температуры за фронтом ударной волны оба процесса компенсируют друг друга, в результате чего в дальнейшем температура практически не меняется. При этом реальная (измеренная) температура смеси составляет  $\approx 1850 K$ . При более высоких температурах за отраженной ударной волной видно, что температура смеси растет вместе с ростом сигнала экстинкции на  $633 \text{ нм}$  и в момент выхода экстинкции на максимум температура также имеет максимальное значение. Очевидно, что данный рост температуры обусловлен тепловыделением при образовании сажевых частиц. Отметим, что в смесях с меньшим содержанием  $C_6H_6$  данные эффекты также наблюдаются, но являются менее выраженными.

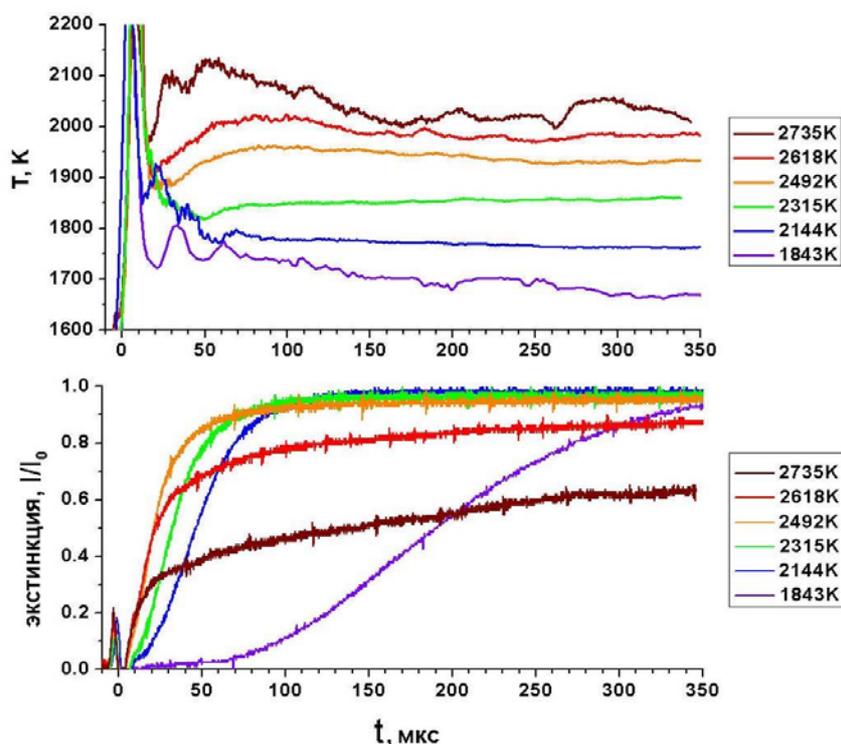


Рис. 21. Профили температур и экстинкции, полученные в смеси 2% $C_6H_6$ +5% $CO_2$ +Ar в диапазоне температур  $T_5=1840 - 2740$  К и давлений  $P_5=2.8 - 3.5$ атм.

## 5.2 Температурный эффект пиролиза $C_6H_6$ и образования углеродных наночастиц.

Анализ полученных данных позволил определить общие температурные эффекты пиролиза  $C_6H_6$  и образования сажевых частиц. На рис. 22 представлена суммарная зависимость изменения температуры  $\Delta T = T_5 - T_{\text{exp}}$  вследствие пиролиза  $C_6H_6$  и образования сажевых частиц от расчетной температуры  $T_5$  за отраженной ударной волной. Температура  $T_{\text{exp}}$  бралась в тот момент, когда сигнал экстинкции выходил на плато и температура становилась стационарной. На рисунке видно значительное (несколько сотен К) различие расчетной и фактической температур за отраженной ударной волной, обусловленное потреблением энергии при распаде  $C_6H_6$ . Кроме того хорошо видна нелинейная зависимость падения температуры  $\Delta T$  от концентрации  $C_6H_6$  в смеси. Так при увеличении концентрации  $C_6H_6$  в четыре раза падение температуры увеличивается всего в два раза (при  $T_5=2000$  К). Данный эффект можно объяснить большим вкладом экзотермических реакций образования углеводородов из фрагментов бензола при пиролизе  $C_6H_6$  в случае больших концентраций  $C_6H_6$  в смеси.

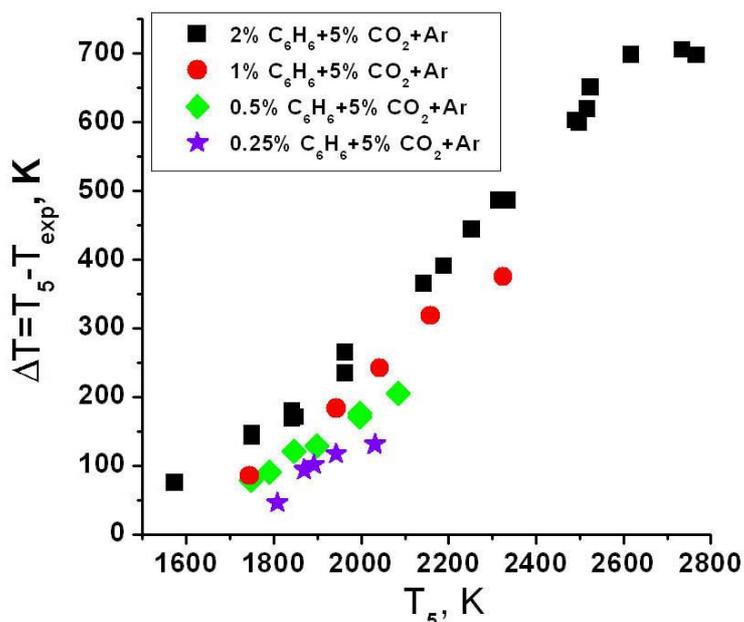
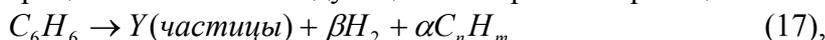


Рис. 22. Зависимость падения температуры в процессах пиролиза C₆H₆ и образования сажевых частиц от расчетной температуры T₅ за ОУВ.

### 5.3 Определение общего теплового эффекта в процессе пиролиза C₆H₆ и формирования углеродных наночастиц.

Для определения общего теплового эффекта процесса пиролиза C₆H₆ и формирования углеродных частиц была использована довольно грубая оценка, в рамках которой данные процессы описаны следующей интегральной реакцией:



где  $\alpha, \beta$  - коэффициенты, обеспечивающие баланс тепловых эффектов.

Следует подчеркнуть, что разнообразие возможных реакций чрезвычайно велико, и нижеизложенные оценки теплотребления являются лишь одним из множества возможных способов описания кинетических процессов за ОУВ и не претендуют на полную однозначность.

Интегральный тепловой эффект пиролиза и образования частиц  $Q_{total}$  при постоянном давлении за время проведения эксперимента ( $t < 1$  мс) определялся в следующем виде:

$$Q_{total} \approx \{ c_{pt} N + 5/2 [Ar] + (7/2 + c_{vib,C_6H_6}) [C_n H_m] + (7/2 + c_{vib,H_2}) [H_2] + (7/2 + c_{vib,CO_2}) [CO_2] \} T_{exp} - \{ c_{vib,C_6H_6} [C_6H_6] + 5/2 [Ar] + (7/2 + c_{vib,CO_2}) [CO_2] \} T_5, \quad (18)$$

где  $c_{pt}$  - теплоемкость частиц,  $N$  - число частиц,  $C_{vib,H_2}$  и  $c_{vib,CO_2}$  - колебательная теплоемкость  $H_2$  и  $CO_2$ . В данной оценке в качестве теплоемкости образующихся частиц использовалась теплоемкость графита. Теплоемкости  $H_2, CO_2, Ar, C_6H_6, графита$  брались из термодинамических таблиц [13] при исследуемой температуре. Выход частиц  $Y$  определялся в максимуме колокола. Вся неопределенность в нахождении суммарной теплоемкости смеси  $B$  определялась выбором  $C_n H_m$  (см. ур.17). Так, разница в теплоемкости смеси в случае если  $C_n H_m \equiv C_2 H_2$  и  $C_n H_m \equiv C_6 H_{10}$  составляет 10%, при содержании в смеси 2%  $C_6 H_6$ . Очевидно, что при уменьшении содержания  $C_6 H_6$  в смеси вклад образующихся углеводородов в суммарную теплоемкость смеси будет снижаться.

На рис. 23 представлены зависимости поглощения тепла в процессе пиролиза  $C_6 H_6$  от расчетной температуры за отраженной ударной волной (А) и измеренной в

эксперименте (Б). На рисунке 23А видно, что чем меньше концентрация бензола в смеси, тем выше лежат точки, т.е. тем больше поглощение тепла в результате пиролиза бензола. Это можно объяснить тем, что при одной и той же расчетной температуре за отраженной ударной волной могут наблюдаться разная степень диссоциации бензола и разный состав продуктов распада в зависимости от начальной концентрации бензола.

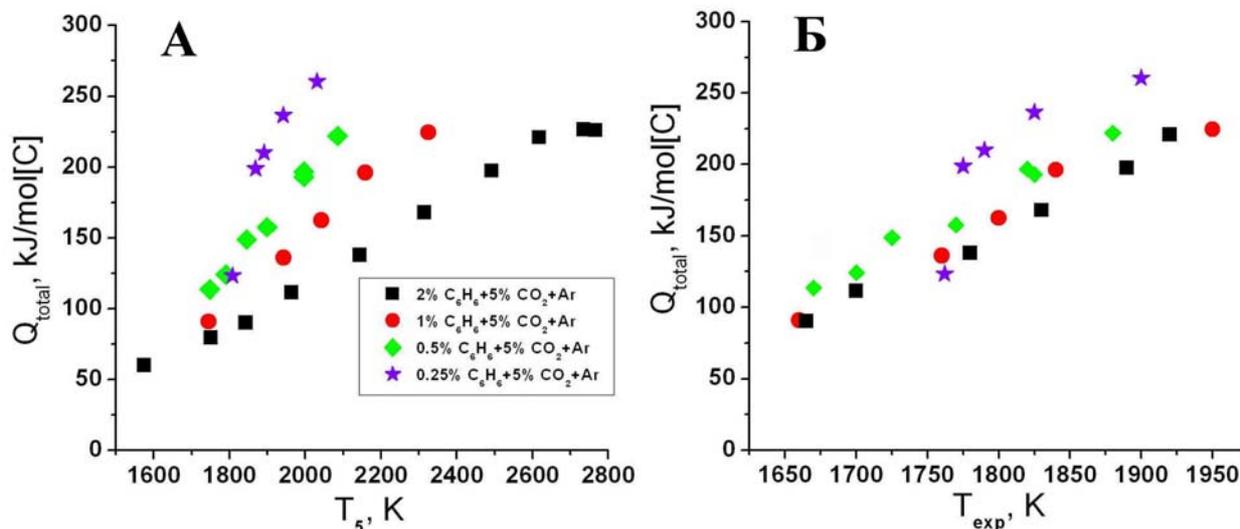


Рис. 23 Зависимость поглощения тепла от расчетной  $T_5$  (А) и измеренной  $T_{exp}$  (Б) температур в процессе пиролиза  $C_6H_6$  в смесях  $[0.25; 0.5; 1; 2]\%C_6H_6+5\%CO_2+Ar$ .

На рис. 23Б представлено поглощение тепла в процессе пиролиза  $C_6H_6$  в зависимости от измеренной температуры. В отличие от зависимостей рис. 23А, зависимости поглощения тепла при разных начальных концентрациях бензола в смеси от реальной температуры отличаются незначительно. Данное отличие можно объяснить тем, что в случае более высоких концентраций бензола в смеси повышается вероятность экзотермических реакций образования различных углеводородов из фрагментов пиролиза бензола, в результате чего общее поглощение тепла  $Q_{total}$  уменьшается.

#### 5.4 Температурная зависимость оптической плотности.

На рисунке 24 представлены зависимости конечной оптической плотности (определенной по максимальным значениям сигналов экстинкции) от расчетной  $T_5$  (верхний график) и измеренной  $T_{exp}$  (нижний график) температур за ОУВ. На верхнем графике представлены классические колоколообразные зависимости оптической плотности от расчетной температуры  $T_5$ . На данном графике видно, как смещаются максимумы колоколов оптической плотности в сторону высоких температур при увеличении концентрации  $C_6H_6$  в смеси. Кроме того ярко выражено уширение колоколов оптической плотности с увеличением концентрации  $C_6H_6$  в смеси. На нижнем графике видно, что колокола оптической плотности, построенные в зависимости от реальной (измеренной) температуры, существенно сужаются. Таким образом, при увеличении температуры за отраженной ударной волной  $T_5$  на сотни градусов реальная температура смеси  $T_{exp}$  возрастает всего на несколько десятков градусов и не выходит из области температур, соответствующей максимальному образованию частиц. Максимумы колоколов оптической плотности при разных концентрациях  $C_6H_6$  в смеси совпадают с хорошей степенью точности и соответствуют температуре  $T_{max} \approx 1770 \pm 50K$ .

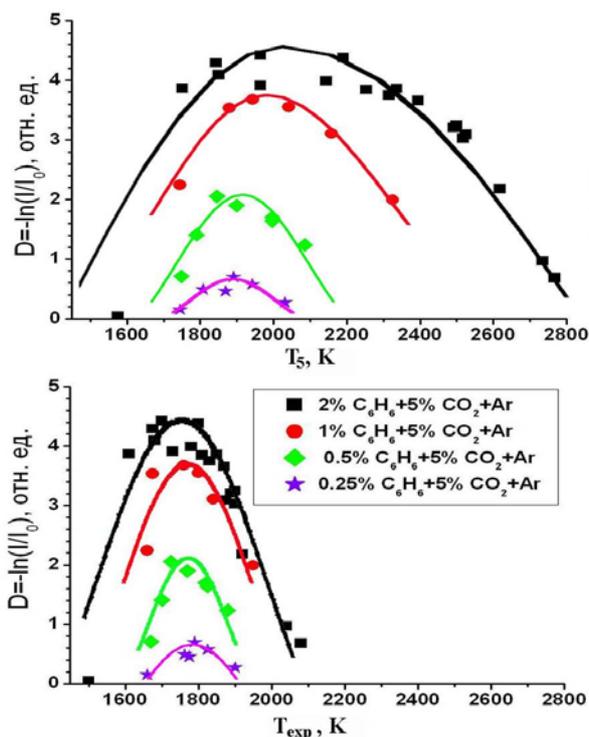


Рис.24. Зависимости конечной оптической плотности на длине волны 633нм в смесях [0.25; 0.5; 1; 2] $\%$  $C_6H_6+5\%CO_2+Ar$  от расчетной  $T_5$  и фактической (измеренной в эксперименте)  $T_{exp}$  температур.

### 5.5 Обобщение температурной зависимости выхода частиц.

На рисунке 25 приведены обобщенные данные по температурам, соответствующим максимальному значению выхода частиц в зависимости от количества углеродосодержащих молекул в смеси.

На рисунке видно влияние неизотермичности процессов пиролиза исходных углеродосодержащих молекул (прекурсоров), т.е. чем больше концентрация прекурсоров в смеси, тем при более высокой температуре за отраженной ударной волной наблюдается максимум выхода частиц. Для смесей содержащих  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_4$ ,  $C_6H_6$  наблюдается подобная картина. В случае экспериментов в смесях с  $C_3O_2$  измеренные и расчетные температуры максимумов колоколов выхода частиц совпадают (сплошная черная линия на графике). Данный факт объясняется тем, что эндотермика процесса пиролиза  $C_3O_2$  компенсируется экзотермическими реакциями роста частиц.

На основе полученных результатов данной работы можно сделать вывод, что максимум оптической плотности (выхода частиц) наблюдается при одной и той же реальной температуре  $T_{max}$  при различных начальных концентрациях углеродосодержащих молекул в смеси. Следует отметить, что величины  $T_{max}$  для различных смесей несколько отличаются (см. табл. 3), что можно связать с различной экзотермичностью вторичных реакций. Однако, в целом, эти значения довольно близки между собой (находятся в температурном диапазоне 1600-1850K) и близки к значениям  $T_{max}$ , наблюдаемым в пламенах [20]. Данный вывод свидетельствует об общности механизма образования углеродных частиц во всех процессах пиролиза и горения.

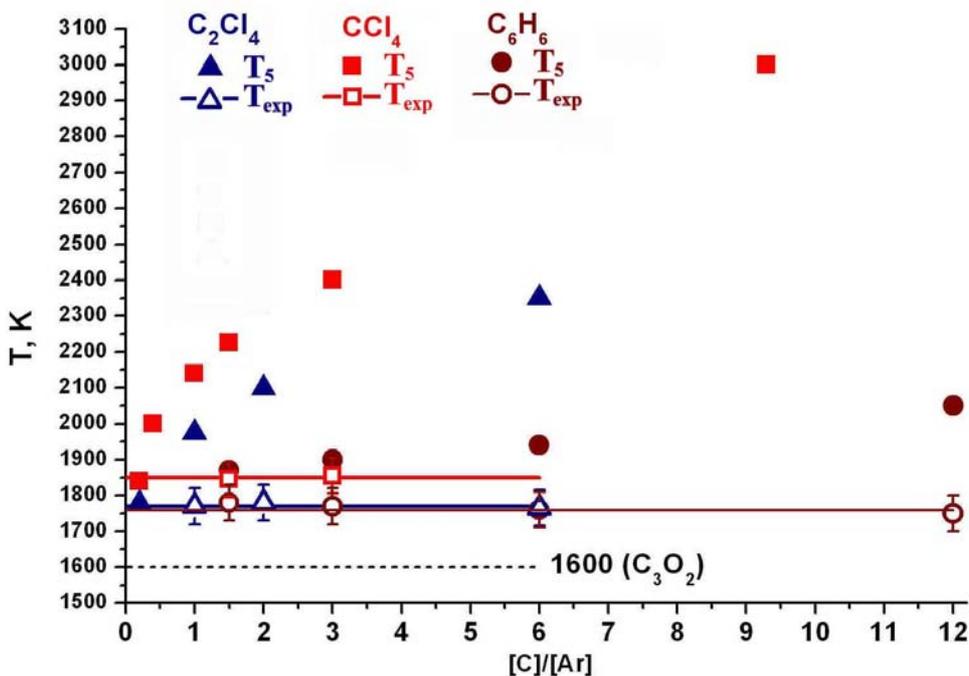


Рис. 25. Температуры, соответствующие максимуму выхода частиц в зависимости от содержания  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  в смеси. Сплошные и полые квадраты - расчетные и экспериментально найденные температуры максимумов колоколов выхода частиц в смесях с  $\text{CCl}_4$ . Сплошные и полые треугольники – расчетные и экспериментальные температуры максимумов колоколов выхода частиц в смесях с  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ . Сплошные и полые кружки - расчетные и экспериментальные температуры максимумов колоколов выхода частиц в смесях с  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

	$\text{C}_3\text{O}_2$	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	$\text{C}_6\text{H}_6$
$T_{\text{max}}, \text{K}$	1600	1850	1770	1770

Табл. 3. Температуры максимумов выхода частиц при пиролизе различных углеродосодержащих смесей.

**Выводы**

- Впервые проведено экспериментальное измерение профилей температур при пиролизе хлоруглеродов ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ), углеводородов ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) и недокси углерода  $\text{C}_3\text{O}_2$  за ударными волнами при температурах ниже 2000К.
- Определены общие тепловые эффекты пиролиза  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и конденсации углеродного пара при температурах от 1500 до 2500К.
- Обнаружено, что в смеси  $3\%\text{C}_3\text{O}_2+5\%\text{CO}_2+\text{Ar}$  в температурном диапазоне 1400-2000К при давлениях 2.8-3.5 атм скорость образования частиц лимитирована кинетикой пиролиза  $\text{C}_3\text{O}_2$ . Найдено, что полный распад  $\text{C}_3\text{O}_2$  за время проведения эксперимента происходит при  $T>1740\text{K}$ .
- Предложена упрощенная модель, описывающая тепловой эффект пиролиза  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  за ударными волнами и последующего образования конденсированных частиц, а также определены продукты реакции.
- Определены интегральные тепловые эффекты пиролиза  $\text{C}_6\text{H}_6$  и образования сажевых частиц.

- Показано, что максимальный выход наночастиц во всех углеродосодержащих смесях с разным содержанием углерода наблюдается при близких значениях фактических (измеренных) температур.

## Литература

1. Stock A., Stolzenberg H. // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1917. V.50. P.498
2. Klemenc A., *Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen.* 2nd edition, Springer, Wien, 1948.
3. Физика быстропротекающих процессов. Пер. под ред. Н.А.Златина. Издательство «Мир», М., 1971
4. Гейдон А., Герл И. Ударная труба в химической физике высоких температур.. М.: Мир, 1966
5. Лосев С.А. Газодинамические лазеры. Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», М., 1977.
6. Dörge K.J., Tanke D., Wagner H. Gg. Particle formation in Carbon suboxide pyrolysis behind shock waves // *Zeit. Phys. Chem.* 1999. V. 212. P. 219-229
7. Soika J., Warnatz J., Vlasov P.A., Zaslanko I.S. Kinetic modeling of carbon suboxide thermal decomposition and formation of soot-like particles behind shock waves // *Comb. Sci and Techn.* 2000. V. 158. P.439.
8. Emelianov A.V., Eremin A.V., Jander H., Wagner H.Gg. To the temperature dependence of carbon Particle formation in shock wave pyrolysis processes.// *Z. Phys. Chem.* 2003. V.217. P.893
9. Emelianov A.V., Eremin A.V., Jander H., Makeich A.A., Roth P., Starke R., Wagner H.Gg. Time and temperature dependence of carbon particle growth in various shock wave pyrolysis processes // *Proc. Combust. Inst.* 2004. V.30. P.1433
10. Friedrichs G., Wagner H.Gg. Investigation of the thermal decay of carbon suboxide // *Z. Phys. Chem.* 1998. V.203 P.1
11. Warnatz J., Behrendt F., Sojka J., Wagner H. Gg., Zaslanko I. S., Vlasov P. A., Karasevich Yu. K., Smirnov V. N., Starikovskii A. Yu. Computer modeling of iron clusters growth and decomposition behind shock waves. In: *Modelling of Chemical Reaction Systems.* (Eds.) J. Warnatz, F. Behrendt. Universität Heidelberg 1997. Auf CD-ROM.
12. Крестинин А.В., Моравский А.П., Теснер П.А.. Кинетическая модель образования фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> при конденсации углеродного пара // *Ж. Хим. Физика.* 1998. Т.17. №9. С.70
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М: Наука. 1978. Т2.Кн1.
14. Martin J.M.L., Francois J.P., Gijbels R. Ab initio study of the structure, infrared spectra, and heat of formation of C<sub>4</sub> // *J.Chem. Phys.* 1991. V.95. P.9420.
15. Chase M.W. et.al. JANAF thermochemical tables. *J. Phys. Chem. Ref.* 14(1), 1985
16. Вагнер Х.Г., Гуренцов Е.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Яндер Х. // *Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество --- 2003* / Под ред. Фортова~В.\,Е. и др. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2003. С.88.
17. Starikovskiy A.Yu, Thienel Th., Wagner H. Gg., Zaslanko I.S. Soot Formation in the Pyrolysis of Halogenated Hydrocarbons. Part I, Binary Mixtures of Carbon Tetrachloride with Hydrogen and Iron Pentacarbonyl.// *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1998. V. 102. №12. P. 1815
18. Frenklah M., Hsu J.P., Miller D.L., Matula R.A. Shocktube pyrolysis of chlorinated hydrocarbons: Formation of soot. // *Combust. Flame* 1986. V.64, P.141
19. Жильцова И.В., Заслонко И.С., Карасевич Ю.К., Вагнер Х.Г. Неизотермические эффекты в процессе сажеобразования при пиролизе этилена за ударными волнами // *Кинетика и катализ.* 2000. Т.41. №1. С.87
20. Warnatz J., Maas U., Dibble R.W., *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation.* Berlin: Springer Verlag. 1996. ISBN 3-540-60730-7.