УДК 536.331

КОРРЕЛЯЦИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ САЖИ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПЛАМЕНИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННЫХ ГАЗОВ, С РОСТОМ ИХ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА

Е. В. Гуренцов[1], А. В. Еремин[1], Р. Н. Колотушкин[1], Е. С. Ходыко[1,2]

В работе представлены данные об оптической ширине запрещенной зоны и коэффициенте дисперсии сажевых частиц в зависимости от их среднего размера. Оптические свойства частиц получены путем интерпретации данных о спектральном коэффициенте поглощения, измеренного методом лазерной экстинкции, на длинах волн 405–850 *нм. В качестве реактора для синтеза сажевых частиц использовалось пламя предварительно перемешанного типа. Показано, что при увеличении среднего размера частиц сажи от* 11 *до* 20 *нм оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается от* 0.8 *до* 0.02–0.05 *эВ, а коэффициент дисперсии уменьшается от* 1.8 *до* 1. *Причиной изменения оптических свойств является рост сажевых частиц от так называемых "молодых" до "взрослых", сопровождающийся изменением их структуры, а именно, увеличением степени графитизации. Внутренняя структура частиц в процессе их роста приближается к структуре графита. Обнаружено, что дополнительным параметром, оказывающим влияние на изменение оптических свойств, является тип топлива, использованного при синтезе сажевых частиц.*

Ключевые слова: оптическая ширина запрещенной зоны, коэффициент дисперсии, сажевые частицы, лазерная экстинкция, средний размер сажевых частиц.

[1] Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2; e-mail: kolotushkin.roman@gmail.com.

[2] МГТУ им. Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, ул. Бауманская 2-я, д. 5, стр. 1.

Введение. Сажа – особый вид дисперсного углерода, образующегося при неполном сгорании или пиролизе углеводородных топлив. Частицы сажи имеют форму сфер размером 10–30 нм, которые в свою очередь объединены в агрегаты различного строения от плотной совокупности частиц до разреженных разветвленных структур. Частицы сажи привлекают к себе большое внимание ввиду влияния на здоровье людей [1] и глобальные климатические изменения [2] при их эмиссии в процессах горения углеводородов в двигателях внутреннего сгорания и других устройствах, а также при лесных пожарах.

Оптические методы диагностики играют значительную роль в исследованиях, направленных на изучение механизмов формирования частиц сажи в пламени, ударных трубах и других экспериментальных реакторах. Данные об оптических свойствах наночастиц сажи необходимы для корректного применения этих методов с целью извлечения информации о размерах, концентрации и других свойств сажевых частиц. В частности, важными оптическими свойствами, часто встречающимися в исследованиях углеродных частиц, являются коэффициент поглощения k_{abs} [3–5], коэффициент дисперсии α, характеризующий спектральную зависимость коэффициента поглощения (также в литературе его называют экспонентой поглощения Ангстрема или просто экспонентой поглощения) [3–6] и оптическая ширина запрещенной зоны E_g, определённая оптическим методом [3–7].

В последнее время большой интерес представляют исследования так называемых “молодых” частиц сажи. Эти частицы находятся на ранней стадии формирования и обладают уникальными свойствами, отличающимися от свойств сформировавшихся частиц. В первую очередь, это относится к их поглощательной способности, которая гораздо ниже, чем у “взрослых” частиц в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра. Авторами данной работы ранее было показано, что параметром, от которого зависят оптические свойства сажевых частиц, является их средний размер, поскольку он в большинстве случаев коррелирует с изменением их внутренней структуры [8]. Кроме этого, тип углеводорода оказывает влияние на пути формирования сажевых частиц и, соответственно, на разнообразие их свойств, также обусловленных различиями в их структуре [9].

Методика определения оптической ширины запрещенной зоны полупроводников из спектральной зависимости коэффициента поглощения была впервые предложена Тауком [10] при исследовании оптических свойств аморфного германия. Затем эту методику адаптировали для аморфного углерода [11] и применили для исследований наночастиц

сажи, формирующихся в пламени бензол/воздух, в зависимости от высоты над срезом горелки [6]. В недавних работах E_g частиц сажи исследовали в пламени метан/кислород [7] и этилен/воздух [3, 5] также в зависимости от высоты над срезом горелки.

В работах [3, 5] коэффициент дисперсии частиц сажи был измерен в пламени этилен/воздух в зависимости от высоты пламени. На наш взгляд, использование среднего размера частиц сажи как показателя процесса роста частиц является более целесообразным, поскольку с его помощью можно проводить сравнение между результатами измерений при горении и пиролизе различных углеводородов в различных реакторах. Однако исследований, упомянутых выше оптических свойств от среднего размера частиц, в литературе обнаружить не удалось.

Таким образом, целью данной работы является исследование корреляции оптической ширины запрещенной зоны и коэффициента дисперсии сажевых частиц в зависимости от их среднего размера, а также от состава смесей углеводородов.

Экспериментальная часть. Эксперименты проводились в предварительно перемешанном пламени с использованием стандартной горелки типа МакКенна (Holthuis & Associates) с пористой поверхностью из бронзы, диаметром 62 мм. Такая горелка позволяет формировать ламинарное, устойчивое, плоское пламя с равномерным распределением параметров вдоль горизонтальной плоскости. Высота пламени в данном случае будет являться аналогом времени в кинетических реакциях, в частности в процессах образования и роста наночастиц сажи. Для стабилизации пламени использовался латунный диск диаметром 60 мм и толщиной 20 мм, расположенный на высоте 23 мм над срезом горелки (рис. 1). Были использованы богатые углеводородные смеси ацетилена, этилена и этилена с добавкой диметилэфира (ДМЭ) (табл. 1). Выбор исследованных смесей обусловлен их различной склонностью к сажеобразованию при горении. Ранее авторами данной работы было показано, что добавки ДМЭ влияют на кинетику горения пламени этилен/воздух и как следствие на итоговый выход сажи [12].

Метод лазерной экстинкции был привлечен для оптической диагностики наночастиц сажи. Использовались лазерные модули на 6 длинах волн (405, 450, 520, 633, 780, 850 нм). Фотодетектор, регистрирующий лазерное излучение, был оснащен узкополосными фильтрами для уменьшения влияния излучения пламени. Измерения проводили на различных высотах в центре пламени с использованием центральной части лазерного луча, вырезаемого с помощью 1 мм диафрагмы для улучшения пространственной дискретизации измерений. Стоит отметить, что для частиц сажи в данных условиях

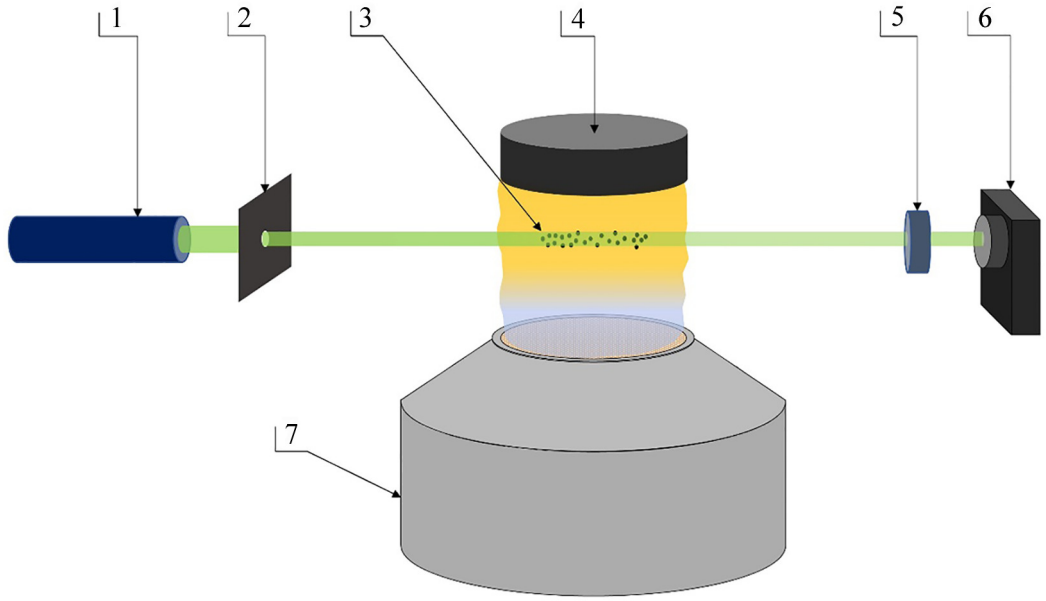


Рис. 1: *Схема эксперимента:* 1 – *лазерный модуль;* 2 – *диафрагма* Ø1 *мм;* 3 – *наночастицы сажи, формирующиеся в пламени;* 4 – *стабилизатор;* 5 – *узкополосный фильтр;* 6 – *фотодетектор;* 7 – *стандартная горелка типа МакКенна.*

принято считать, что вклад рассеяния в экстинкцию незначителен и не превышает 5%, поэтому ослабление интенсивности лазерного луча полностью приписывалось поглощению света сажевыми частицами [13].

Таблица 1

Состав пламени	Расходы компонентов	Коэффициент избытка топлива Ф
100% C_2H_2/воздух	C_2H_2 – 84 л/ч; воздух – 545 л/ч	1.8
100% C_2H_4/воздух	C_2H_4 – 88 л/ч; воздух – 541 л/ч	2.34
(15% ДМЭ + 85% C_2H_4)/воздух	C_2H_4 – 75 л/ч; ДМЭ – 13 л/ч; воздух – 541 л/ч	2.34
(30% ДМЭ + 70% C_2H_4)/воздух	C_2H_4 – 62 л/ч; ДМЭ – 26 л/ч; воздух – 541 л/ч	2.34

Для измерения среднего размера частиц сажи использовался метод просвечивающей электронной микроскопии. Образцы частиц помещали на медные решетки, покрытые

микродырчатым углеродным монослоем, для электронной микроскопии. Время экспозиции решетки в пламени составляло 100 мс для исключения процесса избыточного перегрева образцов [14]. Средний размер частиц извлекался путем анализа микрофотографий, полученных при помощи просвечивающего электронного микроскопа.

Методика определения оптических свойств. Используя закон Ламберта–Бэра, можно выразить ослабление лазерного сигнала вследствие экстинкции как:

$$-\ln\left(\frac{I_\lambda}{I_{0,\lambda}}\right) = k_{\mathrm{abs},\lambda} L. \tag{1}$$

Здесь $I_{0,\lambda}$ и I_λ – падающий и прошедший сигналы лазерного излучения на длине волны λ, соответственно, L – длина оптического пути, $k_{\mathrm{abs},\lambda}$ – спектральный коэффициент поглощения наночастиц сажи. Погрешность измерения отношения сигналов лазерного излучения $I_\lambda/I_{0,\lambda}$ в эксперименте составила $\pm 4\%$. Из этого следует, что погрешность величины $k_{\mathrm{abs},\lambda}$ согласно уравнению (1) равна $\pm 18\%$.

Знание спектральной зависимости коэффициента поглощения частиц позволяет измерить коэффициент дисперсии и оптическую ширину запрещенной зоны.

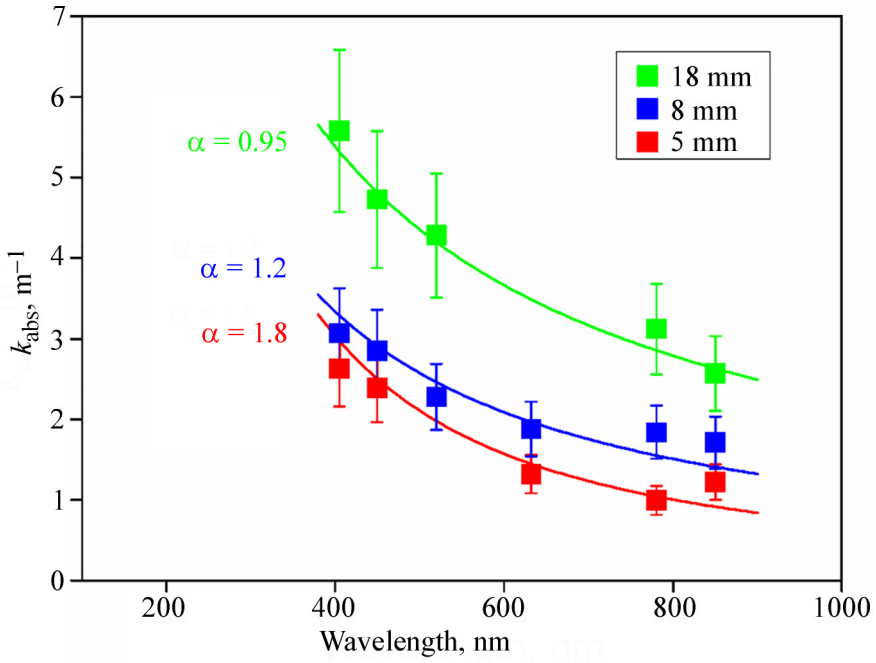


Рис. 2: *Пример извлечения коэффициента дисперсии частиц сажи из спектральной зависимости коэффициента поглощения на различных высотах пламени ацетилен/воздух.*

Для того чтобы измерить коэффициент дисперсии, описывающий спектральную зависимость коэффициента поглощения на разных высотах над срезом горелки, необходимо аппроксимировать полученные значения $k_{\mathrm{abs},\lambda}$ соотношением:

$$k_{\mathrm{abs},\lambda} = c\lambda^{-\alpha}, \tag{2}$$

где c – функция концентрации наночастиц сажи, α – коэффициент дисперсии. На рис. 2 представлен пример аппроксимации данных, полученных в пламени ацетилена на различных высотах пламени. Большая часть неопределённости в определении коэффициента дисперсии α связана с отсутствием данных о концентрации частиц c. При этом погрешность $k_{\mathrm{abs},\lambda}$ оказывала влияние на изменение величины α в пределах $\pm 1\%$. Таким образом, согласно нашим оценкам суммарная погрешность определения коэффициента дисперсии α, являющегося степенным показателем аппроксимирующей функции (2), составляла $\pm 5\%$.

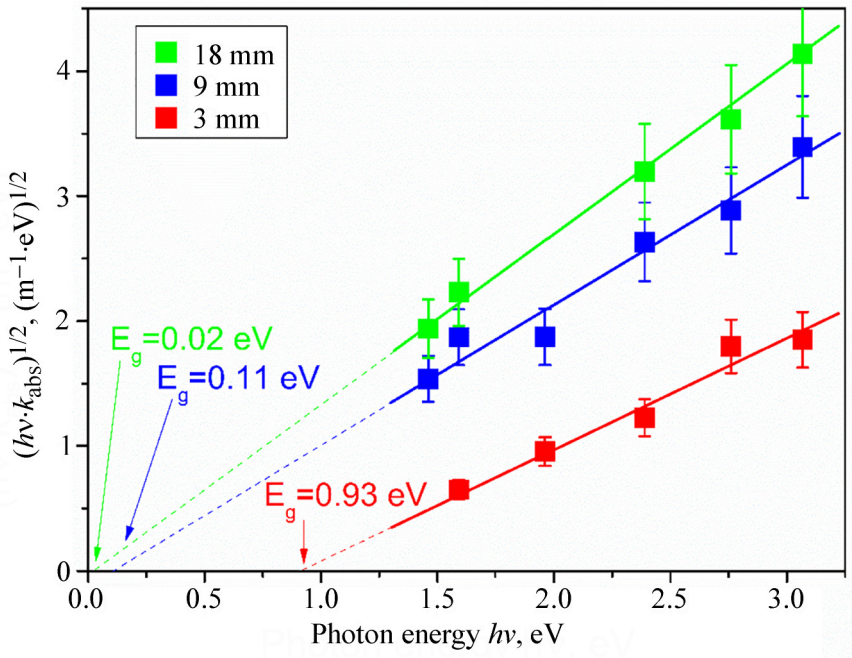


Рис. 3: *Пример использования метода Таука* [10] *для измерения оптической ширины запрещенной зоны частиц сажи на различных высотах пламени ацетилен/воздух.*

Способ измерения оптической ширины запрещенной зоны для полупроводников был представлен в работе Таука [10] 1960-х годов. Согласно данному исследованию, ширина запрещенной зоны полупроводника может быть получена из спектральных данных

коэффициента поглощения материала. Для исследования частиц сажи [6] данное соотношение будет иметь вид

$$(h\nu \times k_{\mathrm{abs},\lambda})^{1/2} \sim (h\nu - E_g), \tag{3}$$

где $h\nu$ – энергия падающего фотона, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны. Построив графическую зависимость $(h\nu \times k_{\mathrm{abs},\lambda})^{1/2}$ как функции $h\nu$, можно получить значение E_g путем экстраполяции полученной прямой линии к нулевому поглощению. На рис. 3 представлен пример использования этой методики. В связи с тем, что присутствует неопределенность при измерении $k_{\mathrm{abs},\lambda}$, погрешность соотношения $(h\nu \times k_{\mathrm{abs},\lambda})^{1/2}$ равна $\pm 12\%$. Погрешность значений экстраполяции прямых линий, полученных на базе экспериментальных данных, к оси абсцисс оценивалась как ± 0.05 эВ.

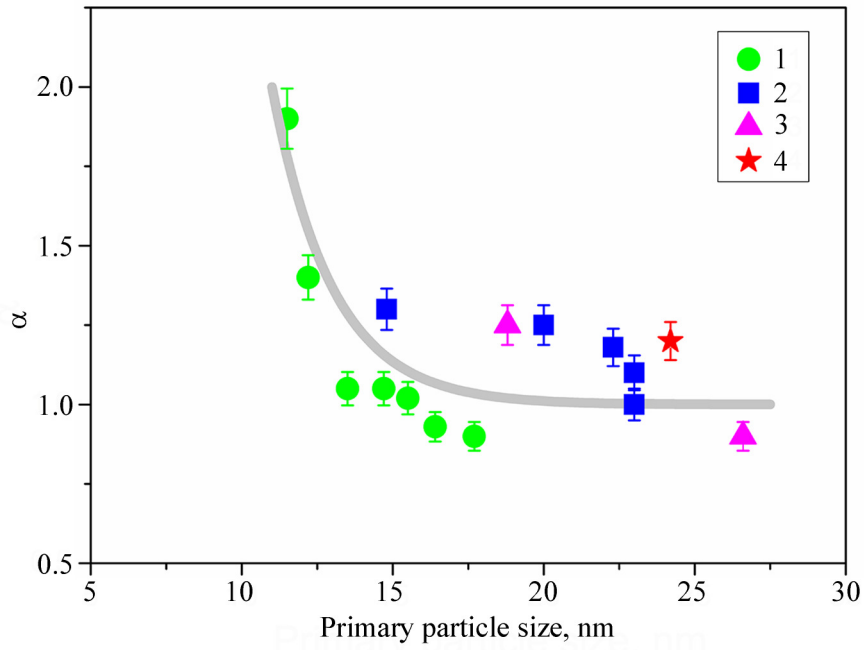


Рис. 4: *Коэффициент дисперсии в зависимости от среднего размера частиц сажи. Исследуемые топлива при горении:* 1 – *ацетилен,* 2 – 100% *этилен,* 3 – 15% *ДМЭ* + 85% *этилен,* 4 – 30% *ДМЭ* + 70% *этилен. Серая сплошная линия – предложенная обобщенная зависимость* α *от среднего размера частиц сажи.*

Результаты и обсуждение. На рис. 4 представлены результаты исследования коэффициента дисперсии в зависимости от среднего размера сажевых частиц. Несмотря на расслоение результатов в зависимости от используемого топлива, тенденция уменьшения данного параметра четко прослеживается при росте сажевых частиц от 11 до 20 нм. В рамках отдельных серий уменьшение α от 1.5–2 до 0.9–1.1 видно более четко.

Значения коэффициента дисперсии в диапазоне 1.5–2 характерны для т. н. "молодых" или зарождающихся частиц сажи размером 11–13 нм. В рамках нашей работы эти точки соответствуют низким высотам пламени, которые находятся рядом с началом зоны видимого желтого излучения, характерного для частиц сажи. Для пламени ацетилена эти высоты пламени равны 5 и 7 мм над срезом горелки, для пламени чистого этилена – 10–11 мм. Значения коэффициента дисперсии порядка 0.9–1.1 относятся к "взрослым" или сформировавшимся сажевым частицам с размерами более 15 нм. В литературных данных есть подтверждение полученным результатам. В работах [3, 5] приведены зависимости α от высоты над срезом горелки в пламени этилена, где для высот 8–10 мм характерны значения 1.5–2.5, а для высоты пламени более 15 мм $\sim$1, что хорошо согласуется с нашими результатами.

Совокупность измеренных экспериментальных данных о коэффициенте дисперсии α может быть описана экспоненциальной зависимостью:

$$\alpha = \exp(-0.5 \cdot (d - 11)) + 1, \tag{4}$$

где d – средний размер частиц сажи. Средняя величина коэффициента дисперсии при размерах частиц более 18 нм стремится к значению $\alpha = 1 \pm 0.1$.

На рис. 5 представлены результаты измерения оптической ширины запрещенной зоны наночастиц сажи в зависимости от среднего размера. На данном графике видна тенденция уменьшения E_g при росте сажевых наночастиц вплоть до очень низких значений, достигающих 0.02 эВ. Эти результаты хорошо согласуются с тем фактом, что внутренняя структура частиц сажи трансформируется в процессе их роста путем графитизации, т. е. процесса перехода от аморфной структуры к частично упорядоченной структуре с высоким содержанием зон спрессованных параллельных графеновых плоскостей, близких к структуре графита. Поглощательная способность сажевых частиц в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра при этом растет за счет появления электронов проводимости. Таким образом, при росте сажевых частиц значения оптической ширины запрещенной зоны стремятся к 0, т. е. к состоянию проводника, которым является графит.

Совокупность измеренных экспериментальных данных по оптической ширине запрещенной зоны E_g также может быть описана экспоненциальной зависимостью:

$$E_g = \exp(-0.6 \cdot (d - 11)) + 0.02. \tag{5}$$

Как отмечено выше, средняя величина оптической ширины запрещенной зоны при размерах частиц более 20 нм стремится к постоянному значению $E_g = 0.02$. На зависимо-

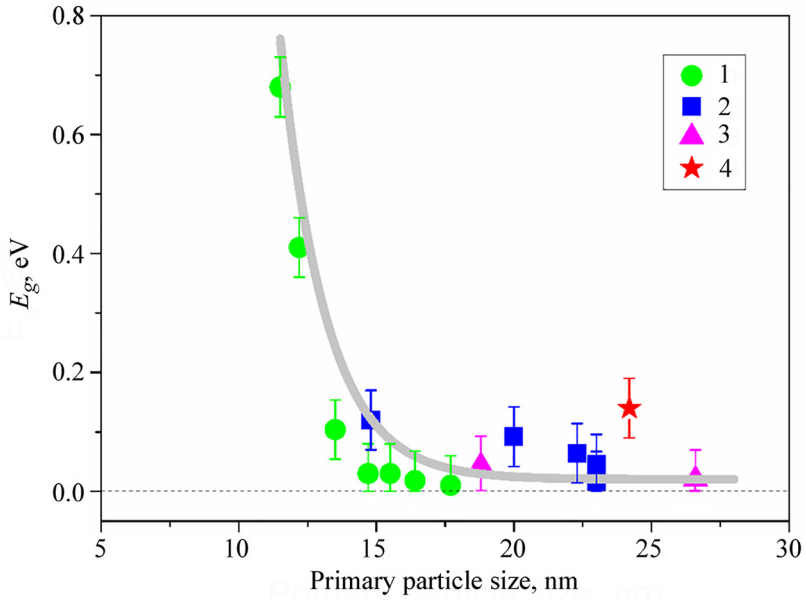


Рис. 5: *Оптическая ширина запрещенной зоны в зависимости от среднего размера частиц сажи. Исследуемые топлива при горении:* 1 – *ацетилен,* 2 – 100% *этилен,* 3 – 15% *ДМЭ* + 85% *этилен,* 4 – 30% *ДМЭ* + 70% *этилен. Серая сплошная линия – предложенная обобщенная зависимость* E_g *от среднего размера частиц сажи.*

сти, представленной на рис. 5, также присутствует некоторое расслоение результатов в зависимости от типа углеводорода, используемого для синтеза частиц. Однако тенденция уменьшения E_g с увеличением среднего размера характерна для всех исследованных режимов пламени.

Разброс значений свойств сажевых наночастиц при одинаковых размерах, но разных типах топлива – это известная проблема при изучении процесса сажеобразования. В работе [15] приводится зависимость функции коэффициента преломления $E(m)$ сажевых частиц от их среднего размера, где также наблюдается значительное расслоение результатов, обусловленное использованием различных углеводородов для синтеза наночастиц. Причиной этого расслоения, как мы полагаем, является различное количество атомов углерода в составе частиц сажи, находящихся в состоянии sp^3-гибридизации. В зависимости от исходного вида топливной молекулы и типа гибридизации атомов углерода в ней частицы сажи могут иметь разную концентрацию атомов углерода в состоянии sp^3-гибридизации. Эти атомы нарушают параллельность структуры графеновых плоскостей, состоящих из атомов углерода в состоянии sp^2-гибридизации, оказывая влияние на оптические и теплофизические свойства наночастиц.

Заключение. В работе представлены результаты исследования оптических свойств, а именно коэффициента дисперсии α частиц сажи и оптической ширины их запрещенной зоны E_g для электронов проводимости, в зависимости от среднего размера частиц сажи и типа углеводорода, использованного для синтеза. Показано, что коэффициент дисперсии α наночастиц сажи уменьшается от 1.8 до $\sim$1 при росте сажевых частиц от 11 до 20 нм. При этом оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается от значений порядка 0.8 эВ, характерных для полупроводников, до 0.02 эВ, что близко к состоянию проводника. Представлены обобщающие зависимости этих параметров от средних размеров сажевых частиц независимо от вида топлива. Полученные зависимости подтверждают значительную трансформацию внутренней структуры сажевых наночастиц в процессе их роста, в частности процесс их графитизации в зависимости от среднего размера сажевых частиц. Дополнительно отмечено определенное влияние типа углеводорода на оптические свойства формирующихся сажевых частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № РНФ_21-19-00390.

Л И Т Е Р А Т У Р А

[1] B. Kumfer, I. Kennedy, The role of soot in the health effects of inhaled airborne particles. In: H. Bockhorn, A. D'Anna, A.F. Sarofim, H. Wang, Combustion generated fine carbonaceous particles, KIT Scientific Publishing, 2009, p. 1–15.

[2] T. C. Bond, S. J. Doherty, D. W. Fahey, et al., J. Geophys. Res: Atmos. **118**, 5380 (2013). DOI: 10.1002/jgrd.50171.

[3] C. Russo, B. Apicella, A. Tregrossi, et al., Carbon **158**, 89 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.11.087.

[4] F. Migliorini, S. De Iuliis, R. Donde, et al., Exp. Therm. Fluid Sci. **114**, 110064 (2020). DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2020.110064.

[5] F. Migliorini, S. Belmuso, S. Maffi, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **23**(29), 15702 (2021). DOI: 10.1039/D1CP01267C.

[6] P. Minutolo, G. Gambu, A. D'Alessio, Symp. (Int.) Combust., [Proc.] **26**(1), 951 (1996). DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80307-9.

[7] A. Tregrossi, A. Ciajolo, Combust. Sci. Technol. **182**(4–6), 683 (2010). DOI: 10.1080/00102200903466517.

[8] A. V. Eremin, E. V. Gurentsov, R. N. Kolotushkin, Appl. Phys. B: Lasers Opt. **126**, 125 (2020). DOI: 10.1007/s00340-020-07426-3.

[9] C. Jäger, Th. Henning, R. Schlögl, O. Spillecke, Journal of Non-Crystalline Solids **258**(1–3), 161 (1999). DOI: 10.1016/S0022-3093(99)00436-6.

[10] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Status Solidi B **15**(2), 627 (1966). DOI: 10.1002/pssb.19660150224.

[11] J. Robertson, E. P. O'Reilly, Phys. Rev. B: Solid State **35**(6), 2946 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevB.35.2946.

[12] A. Drakon, E. Gurentsov, A. Eremin, et al., Special features of soot formation in a standard premixed ethylene/air flame diluted with DME. Combust. Flame (2022) [в печати].

[13] S. De Iuliis, S. Maffi, F. Cignoli, G. Zizak, Appl. Phys. B: Lasers Opt. **102**, 891 (2011). DOI: 10.1007/s00340-010-4344-8.

[14] A. V. Eremin, E. V. Gurentsov, R. N. Kolotushkin, E. Yu. Mikheyeva, Combust. Sci. Technol. **194**, 2847 (2022). DOI: 10.1080/00102202.2021.1894138.

[15] Е. В. Гуренцов, А. В. Дракон, А. В. Еремин и др., ТВТ **60**(3), 374 (2022). DOI: 10.31857/S0040364422020053.

Поступила в редакцию 30 августа 2022 г.
После доработки 19 октября 2022 г.
Принята к публикации 20 октября 2022 г.