

12

## Углеродные нанокapsулы в токамаке T-10

© А.Я. Кислов, А.А. Скворода, А.В. Спицын, А.Н. Любимов

РНЦ Курчатовский институт, Москва  
E-mail: skovorod@nfi.kiae.ru

Поступило в Редакцию 25 ноября 2009 г.

В токамаке T-10 обнаружены сферические углеродные нанобразования с переменным контрастом на просвечивающих электронно-микроскопических изображениях. Контраст соответствует 2–3-кратному уменьшению плотности в центре. Нанокapsулы имеют диаметр 15–40 nm и толщину стенки в пределах 3–9 nm. В качестве примеси к углероду капсулы содержат 0.1% железа. Обсуждается их возможная роль в накоплении трития в термоядерном реакторе.

Токамак — большое и сложное инженерное сооружение с экстремальными параметрами. Его эксплуатация сопровождается большим разнообразием технологических режимов работы (плазменный разряд, вакуумная подготовка камеры, ремонт и профилактика на воздухе и пр.). В современных токамаках в качестве материала первой стенки, лимитеров и диверторных пластин помимо металлов (нержавеющая сталь, вольфрам, литий и пр.) широко используются материалы на основе углерода (различные графиты и композиты). При взаимодействии с высокотемпературной плазмой материал расплывается, попадает в плазму, ионизируется и переосаждается вместе с водородом на поверхность камеры в условиях интенсивного облучения энергичными частицами и рентгеном. В паузах между импульсами образованные покрытия на стенках подвергаются многочасовому прогреву и облучению низкотемпературной плазмой. При открытии камеры на

атмосферу стенки подвергаются многодневному воздействию паров воды, азота и кислорода. Большие перепады температур в различных местах вакуумной камеры токамака при различных режимах его работы приводят к образованию многочисленных, фактически непредсказуемых структур.

Эксперимент показывает, что стенки камеры токамака покрываются в основном углеводородными пленками. Эти пленки механически разрушаются и образуют углеродсодержащую пыль. Многочисленные измерения показывают, что характерная величина отношения числа атомов водорода к числу атомов углерода в пленках, осажденных в токамаках, невелика,  $H/C < 0.2$ . Обычно значительная часть водорода и дейтерия удаляется из пленок и возвращается при необходимости в газовый оборот при прогреве. Однако в плазменном эксперименте с тритием обнаружилось его невозвращаемое<sup>1</sup> накопление. Накопление трития в вакуумной камере токамака при длительных рабочих импульсах признано в настоящее время наиболее острой проблемой для сооружаемого термоядерного реактора ИТЭР. Это привело к поиску, пока безуспешному, эффективных ловушек водорода [1–3]. В настоящем сообщении мы приводим первые экспериментальные наблюдения новых<sup>2</sup> для токамака „полых“ структур и высказываем гипотезу по их образованию и невозвращаемому заполнению тритием.

Углерод — чемпион по разнообразию наблюдаемых форм и структур [4]. Сорбционные и десорбционные свойства углеродных материалов сильно зависят от формы и структуры и постоянно исследуются долгие годы (см., например, обзор [5] и ссылки в нем). Наилучшими накопителями водорода являются структуры с развитой сорбционной поверхностью, например активированный уголь; труднее всего водород удаляется из полых структур, например наночастиц и нановолокон [4,6,7]. Возникшая тритиевая проблема и отмеченные выше особенности условий образования углеродных структур в токамаке привели к тому, что последние десять лет ведется систематический сбор и анализ различных углеродсодержащих проб и „мусора“. Приведем краткий обзор полученных экспериментальных данных на примере токамака Т-10.

<sup>1</sup> При доступных в реальном эксперименте температурах прогрева.

<sup>2</sup> Возможность образования углеродных наносфер известна давно [4].

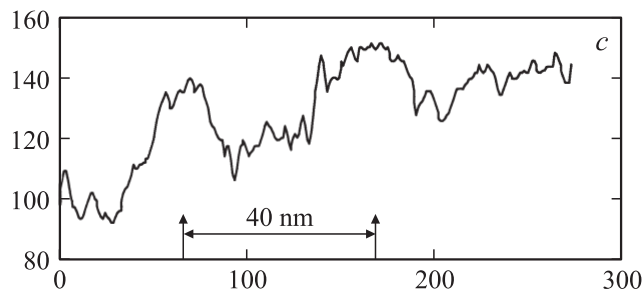
В первую очередь были исследованы осажденные в различных местах токамака T-10 углеводородные пленки. Они продемонстрировали большое разнообразие как по структуре (гладкие, глобулярные, фрактальные и др.), так и по количеству водорода в них и цвету. Мягкие „оранжевые“ пленки содержали наибольшее количество водорода,  $H/C < 0.8$ , твердые черные — наименьшее,  $H/C < 0.1$ . Обзор обнаруженных пленок и анализ их сорбционной поверхности приведены в [8]. Был сделан вывод, что наблюдаемое накопление водорода в этих пленках недостаточно для объяснения наблюдаемых фактов [1–3]. Поэтому была высказана гипотеза о большой роли нанопыли в накоплении водорода в токамаке (см., например, [4]). Пыль в токамаке T-10 собирали тремя способами: 1) улавливали стеклянным фильтром в вакуумной камере, 2) выделяли из масла вакуумных насосов, 3) исследовали пыль, осевшую под действием силы тяжести на специальную углеродную подложку. Обзор результатов исследования обнаруженной пыли, проведенных с помощью просвечивающего электронного и туннельного микроскопов, приведен в [9]. Были обнаружены сфероидные глобулы диаметром до 200 nm и линейные структуры длиной до нескольких микрометров. Последние были связаны авторами с многослойными углеродными нанотрубками. Заметим, что найденные структуры были сплошными и оценки их способности накапливать водород оказались неутешительными. Полые сферические структуры в образцах, полученных в разных токамаках, до сих пор не обнаруживались.

Поскольку до сих пор пыль собиралась на периферии вакуумной камеры вдали от плазмы, мы изменили технологию получения образцов пыли из токамака T-10. С целью взятия проб из труднодоступных мест, расположенных в поле зрения плазмы, были использованы тканевые тампоны, смоченные в 95%-ном этиловом спирте для снятия мазков. Затем тампоны подвергали ультразвуковой „стирке“ в спирте. Полученная суспензия пыли стущалась путем испарения и затем наносилась на углеродную подложку толщиной 500 Å для последующего помещения в просвечивающий микроскоп Jeol 100 CX. Регистрация осуществлялась на фотопленку с последующей оцифровкой.

На рисунке, *a* показана характерная микрофотография обнаруженных наночастиц пыли. Видны привычные сплошные сфероидные глобулы [9]. Однако обращает на себя внимание многочисленная группа наносфер со светлыми областями в середине (отмечены на рисунке, *a* стрелками). На рисунке, *b* для более четкой демонстрации внутренней



*a* — микрофотография на фотопленке частиц пыли в просвечивающем электронном микроскопе; *b* — увеличенный проконтрастированный участок снимка с наносферами (белая стрелка); *c* — фотометрия фотопленки вдоль линии, соединяющей центры первых двух (слева направо) наносфер (*b*); стрелками отмечены центры сфер, расстояние между стрелками 40 nm, интенсивность в пределах 0–256.



(Продолжение рисунка).

структуры наносфер, отмеченных белой стрелкой на рисунке, *a*, приведены проконтрастированные и увеличенные цифровые изображения. На рисунке, *c* показан результат фотометрирования двух наносфер, отмеченных белой стрелкой на рисунке, *a*, вдоль линии, соединяющей их центры. Анализ контрастирования с учетом интегральности измерений позволяет грубо оценить отношение плотностей стенки  $\rho_s$  и центра  $\rho_c$  наносфер:  $\rho_s/\rho_c \approx 2-3$ . Мы не можем исключить то, что центр заполняется углеводородной средой с большим содержанием водорода, т.е. центр не пустой. Но четко выраженная стенка с толщиной 3–9 нм при значительно большем диаметре наносферы 15–40 нм позволяет нам определить эту структуру как „полую“ нанокапсулу. Большое количество таких нанокапсул на одном снимке и их расположение под случайным ракурсом к электронному пучку микроскопа показывает, что сферическая форма и полостность не являются артефактами.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) показала следующее элементное содержание примесей в наших пробах пыли: железо — 0.1%, никель — 0.036%, хром — 0.033%, титан — 0.004%, магний — 0.01%, кальций — 0.13%. Содержание этих элементов характерно для нержавеющей камеры T-10 и указывает на образование пыли одновременно с распылением стенок при плазменном разряде. Термодесорбционная спектроскопия не выявила значимых количеств кислорода и азота.

Мы выскажем предварительные гипотезы по сорбции/десорбции водорода и механизму образования нанокапсул в условиях токамака. Предположим образование более крупных глобул и фрактальных пле-

нок из полых элементарных наносфер. Оценка<sup>3</sup> отношения количества водорода внутри капсулы к углероду в стенках капсулы при характерных для Т-10 значениях величин незначительно превышает цифру  $H/C \sim 0.1$ , полученную ранее в эксперименте с пленками. Но тот факт, что заполнение полости нанокapsул идет быстро энергичным атомарным водородом во время плазменного разряда с последующей ассоциацией в молекулы внутри капсулы, создает эффективную ловушку для некоторого количества водорода. Мы связываем с этим механизмом наблюдаемый эффект невозвратности части тритиевого топлива.

Известно, что прекурсором образования углеродных сфер являются наночастицы железа, которые появляются в токамаке из-за распыления металлической камеры [10]. Металл из центра капсулы может удаляться под действием облучения электронами и ионами плазмы, в том числе на стадии чистки камеры [6]. Интересно, что углеродные полые наносферы были обнаружены в метеоритах, тоже находившихся в экстремальных условиях [7]. Многочисленные патенты атомно-водородной энергетики подтверждают способность накапливать и хранить водород в полых структурах (см., например, [11]).

Выражаем признательность И.В. Клименко, Н.Н. Мироновой и С.В. Янченкову за оказанную помощь, Ю.В. Мартыненко за оценку отношения водорода к углероду в капсулах.

Работа выполнена в рамках НИР г.р. 01200903745 и поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 07-08-92280-СИГа, 08-08-00546а), грантами президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-2457.2008.2 и НШ-371.2008.2).

## Список литературы

- [1] *Counsell G.* et al. // *Plasma Phys. Control. Fusion.* 2006. V. 48. P. 189.
- [2] *Roth J.* et al. // *Plasma Phys. Control. Fusion.* 2008. V. 50. P. 103 001.
- [3] *Federici G.* et al. // *Nucl. Fusion.* 2001. V. 41. P. 1967.

<sup>3</sup> Оценка выполнена в предположении равенства потока атомов (ионов) водорода, внедряемых в оболочку из плазмы,  $nv$ , и потока атомов из капсулы, где газ находится в виде молекул,  $\frac{p}{\sqrt{MT}} \exp\left(-\frac{E_D}{T}\right)$ . Здесь  $n$  — концентрация атомов (ионов) водорода,  $v$  — скорость атомов (ионов),  $p$  — давление газа внутри капсулы,  $M$  — масса молекулы,  $T$  — температура капсулы,  $E_D = 4.8 \text{ eV}$  — энергия диссоциации молекулы.

- [4] Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. М.: Техносфера, 2003.
- [5] Сковорода А.А. и др. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2008. Т. 3. С. 15.
- [6] Ugarte D. // Nature. 1992. V. 359. P. 707.
- [7] Fraundorf P., Wackenhut M. // Astrophys. J. 2002. V. 578. P. 153.
- [8] Будаев В.П., Химченко Л.Н. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2008. Т. 3. С. 34.
- [9] Kolbasov V.N. et al. // Plasma Devices and Operations. 2001. V. 8. P. 257.
- [10] Иванова Н.А., Бакланов А.М. и др. // Химическая физика. 2005. Т. 24. С. 84.
- [11] Чабак А.Ф. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 7. С. 57.