

З.А. Мансуров

Институт проблем горения, Казахстан, г. Алматы
E-mail: zmansurov@kaznu.kz

Синтез наноматериалов в процессах горения

Представлены оригинальные результаты в области синтеза фуллеренов, супергидрофобной сажи и наночастиц оксида металла в углеводородных пламенах, а также образование в пламени слоистых графеновых пленок. При синтезе фуллеренов было установлено, что электроны, эмитируемые с игольчатого электрода, распространяются в объеме конуса, и в меньшей степени оказывают влияние на внешние края пламени, а электроны, эмитированные с кольцевого электрода, обрабатывают не только внутреннюю область, но и края пламени, что создает условия для роста фуллеренов. При изучении гидрофобной сажи было установлено, что наложение электрического поля, независимо от материала подложки, сужает область осаждения сажи на подложке и в диаметре 2,5-3 см от центра образуется супергидрофобная сажевая поверхность с углом смачивания свыше 170° . Нанесение на поверхность кремниевого солнечного элемента наночастиц оксида никеля, привело к повышению выходного напряжения холостого хода до 7 %, тока короткого замыкания до 28 %, что в совокупности привело к повышению КПД солнечных элементов на 3 %. Проведенные исследования по образованию графеновых слоев в пропан-кислородном пламени без добавления аргона при времени экспозиции 5 минут на никелевой подложке образуются 5-10 слоев графена.

Ключевые слова: наноматериалы, сажеобразование, фуллерены, графены, наночастицы оксида металла.

Введение

Значительный интерес научных и технических кругов к изучению способов получения, структуре и свойствам наноразмерных систем обусловлен многообразием и уникальностью вариантов их практического применения. Малый размер структурных составляющих – обычно до 100 нм – определяет отличие свойств наноматериалов от массивных аналогов [1-3].

В последнее десятилетие во многих промышленно развитых странах сформировалась научно-техническое направление «Наночастицы, – материалы, -технологии и -устройства», которое становится самым быстрорастущим по объему финансирования в мире. Уже действуют национальные, а также транснациональные фирмы, занимающиеся производством наноматериалов, а также крупномасштабными исследованиями в этой области [2-3].

В статье представлены оригинальные результаты по синтезу наноматериалов различного функционального назначения, полученные в Институте проблем горения:

- синтез фуллеренов в пламени;
- синтез супергидрофобной углеродной поверхности в режиме горения;
- синтез графенов в пламенах;
- синтез наночастиц оксидов металлов.

Синтез фуллеренов в пламени

Фуллерены C_{60} и C_{70} были идентифицированы в 1985 году и получены в макроскопических количествах в 1990 г., в обоих случаях методом испарения графита дуговым разрядом [4]. В пламенах ионы фуллеренов были обнаружены в 1987 г. и в 1991 г. C_{60} и C_{70} были извлечены в значительных количествах из пламени и спектроскопически идентифицированы. Ховард с сотрудниками получили значительные количества C_{60} и C_{70} в предварительно перемешанных ламинарных сажеобразующих пламенах бензола и кислорода при низких давлениях [5].

В работе [6] исследовано влияние газового разряда, вида электрода и межэлектродного расстояния на эффективность выхода фуллеренов в процессе горения. На рисунке 1 представлена схема установки и условия эксперимента.

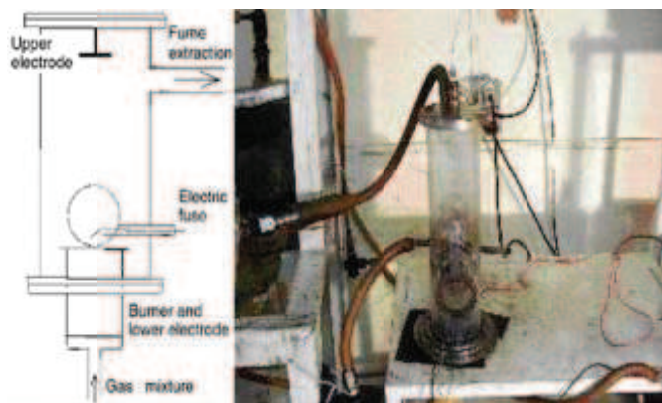


Рисунок 1 – Схема и фотография установки

Отношение C/O = 1
 Давление P = 40 Торр
 Расход бензола – 250 см³/мин
 Расход кислорода – 758 см³/мин
 Расход аргона – 101 см³/мин
 V = 18,4 см/с, T = 1200K
 δ = 0,5-0,8 см

Электродная система – игла-плоскость,
 плоскость-плоскость, кольцо-плоскость с
 расстоянием между электродами
 4-21 см
 Напряжение U = 0,5- 20 кВ

Исследования проводились при горении предварительно перемешанного C₆H₆/O₂/Ar пламени для условий, соответствующих максимальному выходу фуллеренов [6]. Обработка экспериментальных данных по определению выхода фуллерена C₆₀ выявила преимущество кольцевого электрода по сравнению с электродом в виде иглы и показала, что наибольший выход фуллерена C₆₀ (~15 %) наблюдался при его расположении в средней части пламени (L=4 см).

Установлено, что если нагревать периферийную зону бензольного пламени каким-нибудь внешним источником, например, лазерным лучом, которое не просто сжигает сажу, а создает такие же условия как и в середине пламени, то концентрация фуллеренов увеличивается.

Исследования показали, что воздействие по периферии бензол-кислородного пламени внешним ацетилен-кислородным пламенем приводит к повышению его температуры только в верхней части на 50°C.

Установлено, что интенсификация процесса формирования фуллеренов происходит на границе соприкосновения ацетилен-кислородного и бензол-кислородного пламени. Положительное влияние ацетиленового пламени заключается в повышении температуры реакционной зоны основного бензол-кислородного пламени на 50°C, в повышении степени ионизации, а также в интенсивном переводе имеющихся ПЦАУ в бензол-кислородном пламени в фуллерены [7].

Синтез супергидрофобной углеродной поверхности в режиме горения

Проведено экспериментальное исследование осаждения сажи на подложку из кремния и никеля при горении пропан-кислородной смеси [8]. На рисунке 2 показана фотография и схематическое изображение экспериментальной установки.

Время экспозиции воздействия пламени варьировалась от 4 до 10 мин. На поверхности подложки идет осаждение сажи с толщиной в среднем 1-1,5 мм. На поверхности подложки визуально можно наблюдать разделение осевшей сажи на три зоны. Центральная серая зона (1) окружена коричневой зоной (2), которая, в свою очередь, была охвачена черной внешней закопченной зоной (3).

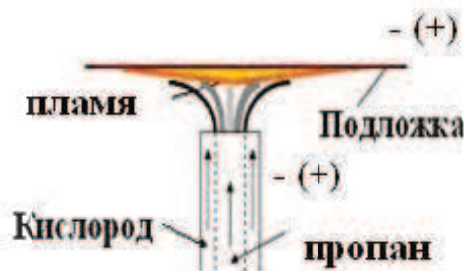


Рисунок 2 – Фотография и схема экспериментальной установки

Электронно-микроскопические снимки сажи, взятой с поверхности подложки, показали, наличие нанобисеров ($d = 20-30$ нм) концентрация которых преобладает в коричневой зоне. При этом средний размер сажевых частиц увеличивается от центра к краю.

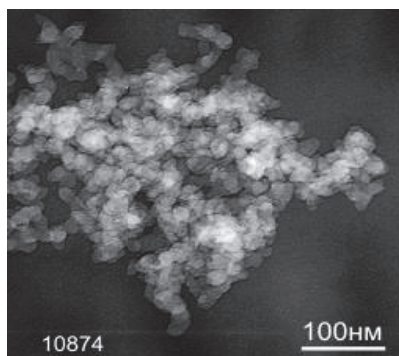


Рисунок 3 – Электронно-микроскопический снимок сажи средней зоны

Из полученного КР спектра установлено, что в полученном образце наблюдается несколько модификаций углерода. Пики КР в районе 1350 см^{-1} (D – аморфный) и 1590 см^{-1} (G – графитовый) соответствуют фазе аморфного углерода, который наблюдали в [9].

Были сделаны фотографии каплей жидкости на супергидрофобной (рисунок 4 а) и гидрофильной поверхности (рисунок 4 б).

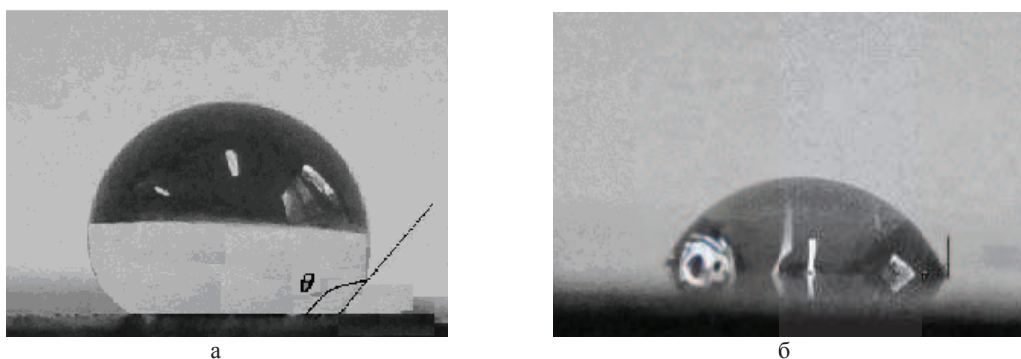


Рисунок 4 – Капля жидкости на супергидрофобной (а) и гидрофильной поверхности (б)

Капля воды, нанесенная на диск, который был в пламени, представленная на рисунке 4а показывает гидрофобность. Нами было обнаружено, что гидрофобность поверхности очень стабильная. Внешний угол контакта θ (схематически изображенного на рисунке 4 а) лежит в диапазоне $152,4-157,1^\circ$ для всех случаев. Аналогичные капли воды были нанесены на гидрофильную поверхность кремния, имеют внешний угол контакта $50,1^\circ$, как показано на рисунке 4 б.

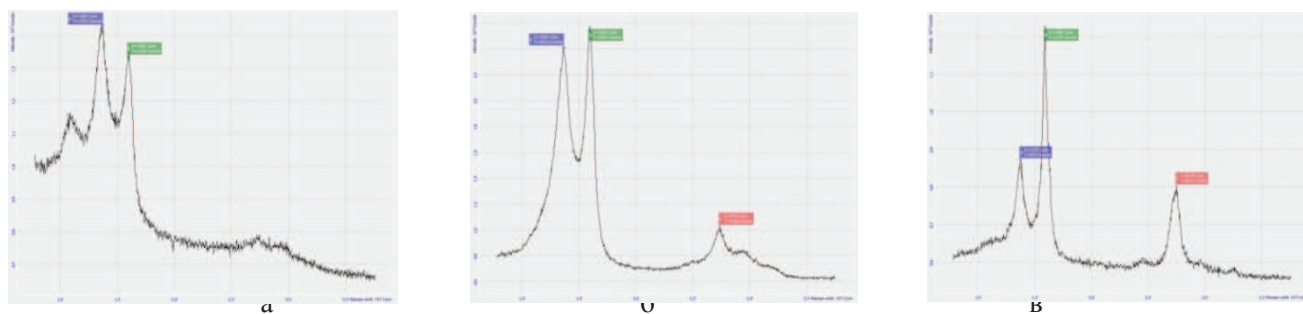
Для выявления влияния воздействия электрического поля на гидрофобность или гидрофильность образующегося сажевой поверхности провели исследования с воздействием электрического поля. При наложении электрического поля получена сажа с углом смачивания $> 170^\circ$. Влияние электрического поля на супергидрофобность сажи это предмет будущих исследований. При наложении электрического поля напряжением 1 кВ и более пламя визуально претерпевает изменения, оно становится ярче, наблюдается периодическое проскакивание искрового разряда и на подложке происходит обильное образование сажи. Без наложения электрического поля пламя растекается по поверхности подложки. С наложением электрического поля пламя распространяется в форме цилиндра с диаметром в 1,5 см. При этом сажевая поверхность получается шероховатой. Наложение электрического поля способствует увеличению толщины углеродного гидрофобного слоя. При этом общая площадь гидрофобной поверхности сужается.

Синтез графенов в пламенах

Графен состоит из одного слоя sp^2 -связанных атомов углерода. Однослойный и несколько слоев графена обладают уникальными свойствами, которые представляют широкий спектр их применения. Известны различные способы синтеза графеновых слоев (CVD-метод, выпаривание SiC,

механическое расслаивание), тем не менее, рост графена на больших площадях остается сложной задачей. Синтез графенов в пламени дает возможность масштабирования производства. Имеются исследования по синтезу графенов в двойном пламени [10] и в обратном пламени [11] на медной и никелевой подложках. Однако получение в пламени менее чем трех слоев графена с достаточной степенью упорядоченности углеродной структуры представляет сложную задачу. Исследование образования слоистых графеновых пленок проводили в пропан-кислородном пламени при следующих условиях: расход пропана – 219,1 см³/мин, расход кислорода – 381,2 см³/мин, что соответствовало соотношению C/O=0,86. Исследования проводили, как с добавкой аргона в бензол-кислородную смесь в количестве 300-650 см³/мин, так и без аргона. В качестве каталитических подложек применялись пластинки из меди и никеля, помещаемых в пламя. Варьировался диапазон времени нахождения подложки в пламени: 5, 10, 20, 30, 40, 60 секунд, 5 и 10 минут; варьировался угол наклона подложки относительно вертикальной оси пламени: $\alpha = 0, 30, 45, 60, 85^\circ$. Температура пламени при экспериментах находилась в интервале 900-950 °С. Образованные на подложках образцы сажевых структур исследовались на Раман-спектрометре NTEGRA Spectra.

Установлено, что зона формирования графеновых слоев находится на границе начала формирования сажевых частиц. При наклоне подложки на некоторый угол относительно вертикальной оси, на стороне, расположенной ближе к стабилизатору, область формирования графенов повышается.



а – 5, б – 30, в – 60 секунд

Рисунок 5 – Раман-спектры образцов графитизированной сажевой структуры на никелевой подложке при разной экспозиции (C/O=0,86)

Исследования по оценке влияния времени нахождения подложки в пламени горелки на процесс формирования графенов показали, что с увеличением времени нахождения подложки в пламени от 5 до 60 секунд наблюдается тенденция формирования графеновых слоев с уменьшением степени неупорядоченности графитизированной структуры, что характеризуется появлением пика 2D при 2700 см⁻¹ и с уменьшением интенсивности пика D при 1351 см⁻¹, рисунок 5. Были проведены исследования по образованию графеновых слоев в пропан-кислородном пламени без добавления аргона на никелевой подложке при времени экспозиции 5 минут и угле наклона 30°. Установлено, что на никелевой подложке образуется 5-10 слоев графена ($I_G/I_{2D} = 1,6-2,5$).

Синтез наночастиц оксидов металлов

Исследование образования наночастиц оксида металла проводили в пропан-кислородном пламени при следующих условиях: расход пропана – 130 см³/мин, расход кислорода - 2680 см³/мин. Пламя формируется в плоскости соприкосновения потоков пропана и кислорода с видимым фронтом по высоте порядка 1 см.

Полученные результаты атомно-силовой микроскопии исследований показывают, что образование наночастиц оксидов никеля на поверхности нихромовой проволоки начинается после 5 секунд обработки пламенем. Обработка пламенем в течение 2-х минут приводит к образованию на ее поверхности наночастиц оксидов никеля, средний размер которых 100 нм. Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к увеличению размеров наночастиц вплоть до 1000 нм. Росту наночастиц никеля способствуют высокая температура, и химические реакции атомарного кислорода, образующегося за счет процессов горения в пропан-кислородного пламени, с нановыступами никеля образующихся после травления азотной кислотой.

Характер светопропускания по длинам волн вещества нанесенного на поверхность солнечного элемента имеет немаловажное значение для его эффективной работы. Несмотря на то, что многие вещества имеют практически одинаковые спектры поглощения, их интенсивность поглощения в

различных участках спектра могут сильно отличаться. Исходя из этого были измерены спектры пропускания покрытия из наночастиц оксида никеля на поверхности кварцевой подложки с концентрацией в $8 \cdot 10^4$ частиц/см² в диапазоне длин волн от 400 нм до 1100 нм.

Для исследования структуры, морфологии и свойств, отдельно взятых наночастиц оксидов никеля, полученные образцы нихромовой проволоки подвергли воздействию ультразвука, предварительно поместив их в этиловый спирт. После 10 минут воздействия ультразвука получали суспензию этилового спирта с наночастицами оксида никеля. Полученную суспензию в количестве 0,1 мл наносили на поверхность полированного кремния, высушивали и полученную поверхность исследовали методом атомно-силовой микроскопии [12].

Улучшение характеристик солнечного элемента напрямую зависит от плотности наночастиц оксида никеля на его поверхности. Лучшие результаты получены при высокой плотности наночастиц оксидов никеля после обработки поверхности солнечного элемента импульсным отжигом. Повышение выходного напряжения до 7%, тока короткого замыкания до 28%, повышение КПД солнечных элементов на 3%. При мощности падающего излучения в 100 мВт/см², мощность кремниевого солнечного элемента с покрытием из наноразмерных частиц оксидов никеля повышается от 11000 до 15000 Вт (рис. 6), что составляет увеличение эффективности солнечного элемента на 11,2%.

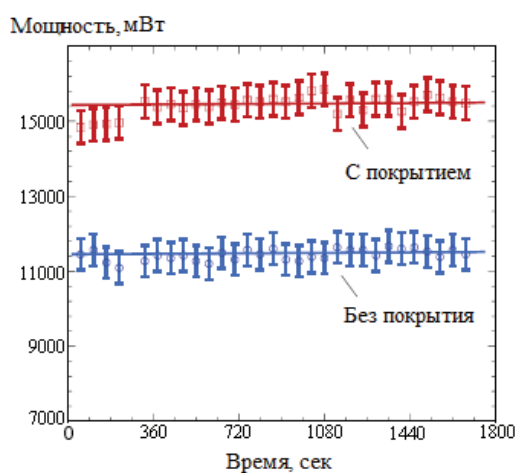


Рисунок 6 – Повышение мощности кремниевого солнечного элемента с покрытием из наноразмерных частиц оксидов никеля с плотностью $8 \cdot 10^4$ частиц/см²

Заключение

Разработана схема образования фуллеренов и сажи в богатых углеводородных пламенах с учетом давления, показано, что синтез в пламени фуллеренов и углеродных нанотрубок представляет альтернативу технологии к существующим методам синтеза в электрической дуге из графита. Изучено образование гидрофобной сажи в диффузионном пропан - кислородном пламени. Установлено, что при наложении электрического поля образуется супергидрофобная сажевая поверхность с углом смачивания свыше 170° . Установлена возможность синтеза двух-трех слоев графена в предварительно перемешанном пропан-кислород-аргонном пламени на никелевой подложке при времени экспозиции 5 минут. Определено, что предпочтительно помещать подложку в пламя под углом, не превышающем 30° . Показано, что без добавления аргона на подложке образуется 5-10 слоев графена. Нанесение на поверхность кремниевого солнечного элемента наночастиц оксида никеля, привело к повышению выходного напряжения холостого хода до 4-7 %, тока короткого замыкания до 20-28 %, что в совокупности привело к повышению КПД солнечных элементов на 2-3 %.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Литература

- 1 Drexler K.E. Nanosystems: molecular machinery, manufacturing and computation / New York: John Wiley & Sons, Inc. – 1992.
- 2 Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника. Мировые достижения / Под ред. П.П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2008. – 432 Р.
- 3 W. F. Smith, J. Hashemi. Foundations of materials science and engineering / 5th Edition McGraw-Hill – 2010.
- 4 Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., and Smalley R.F. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature. – 1985. – Vol. 318, №. 6042. – P. 162-164.
- 5 Howard J.B. Fullerenes formation in flames // Symposium (International) on Combustion. – 1992. – V. 24, № 1. – P. 933-946.
- 6 Z.A. Mansurov, N.G. Prikhodko, T.T. Mashan, B.T. Lesbaev. The study of influence of electric field on soot formation at low pressure // Химическая физика. – 2006. – Т. 25, № 10. – С. 18-22.
- 7 Приходько Н.Г. Особенности образования фуллеренов и нанотрубок при горении углеводородов в электрическом поле: Дис. ... д-ра хим. наук / КазНУ им. аль-Фараби. – Алматы, 2010. – 170 с.
- 8 М. Нажипкызы, З.А. Мансуров, И.К. Пури, Т.А. Шабанова, И.А. Цыганова. Получение супергидрофобной углеродной поверхности при горении пропана // Нефть и газ – 2010. – №5 (59) . – С. 27-33.
- 9 Levesque A., Binh V.T., Semet V., guillot D., Filit R.Y., Brookes M.D. et al. Mono disperse carbon nanopearls an a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes // Thin Solid Folms. – 2004 – № 308-14 – P. 464-465.
- 10 Zhen Li, Hongwei Zhu, Dan Xie, et. all. Flame synthesis of few-layered graphene/graphite films. Chem.// Commun. – 2011. – № 47 – P. 3520–3522.
- 11 Nasir K. Memon, Stephen D. Tse, Jafar F. Al-Sharab, et. all. Flame synthesis of graphene films in open environments.// Carbon. – 2011 – № 49. – P.5064-5070.
- 12 Ауелханкызы М., Лесбаев Б.Т., Ченчик Д.И., Диханбаев К.К., Приходько¹ Н.Г., Таурбаев Т.И., Мансуров З.А., Савельев А.В. Улучшение параметров кремниевых солнечных элементов с применением наночастиц оксидов никеля, синтезированных в пламени // Горение и плазмохимия. – 2011. – Т. 9, № 4. – С. 257-264.
- 13 Mansurov Z.A., Aueylkhankyzy M., Lesbayev B.T., Chenchik D.I., Dikhanbaev K.K., Prikhodko N.G., Taurbaev T.I., Saveliev A.V. Increase of the Power of Solar Elements Based on Nanoparticles of Nickel Oxides Synthesized in Flame// Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 486– P. 140-144

З.А. Мансуров

Жалын процесінде наноматериалдарды синтездеу

Бұл жұмыста фуллерендердің, асагидрофобты күйенің, металл оксидтернің нанобөлшектері және қабатшалы графен қабықшаларының жалында түзілу процесінің нәтижелері көрсетілген. Фуллерендерді синтездеу нәтижесінде, инеден шыққан электрондар конустық көлемде шашырайды және де жалынның ішкі шетіне аз мөлшерде әсер ететіні анықталды. Ал сақиналы электродтардан шыққан электрон тек қана ішкі аймақты ғана емес, сонымен қатар жалынның шетін қамтиды. Бұл фуллерендердің өсуіне әсер етеді. Гидрофобтық күйе диффузиондық пропан – оттегі жалынында кремний және никель табақшаларында атмосфералық қысымды зерттелінді және никель табақшасының үстінде гидрофобтық күйеге электр өрісінің әсері анықталды. Электр өрісінің әсері күйенің түзілуіне табақша материалына байланысты емес екені анықталды. Күйе түзілу аймағы кемиді, центрден диаметрі 2,5-3 см аралығында 170⁰ бар асагидрофобтық күйе түзіледі. Қарама-қарсы пропан жалынында алынған никель оксидті нанобөлшектері бар күн элементтерінің фотоэлектрлік қасиеттері зерттелді. Никель оксидті нанобөлшектер күн энергиясының эффективті жұту қабілетін өсіреді. Кремний күн элементтерінің үстіне никель оксидті нанобөлшектерді отырғызғанда, оның бос жүріс кернеуі 7 %, қысқа тұйықталған ток 28 % және күн элементтерінің жалпы пайдалы әсер коэффициенті 3 % өсіреді. Қабатшалы графен қабықшаларын диффузионды пропан – оттегі жалынында зерттеу нәтижесінде, графен қабықшалары 10 минут ішінде никель табақшасында 5-10 қабықшалы графен түзілетіні анықталды.

Кілттік сөздер: наноматериалдар, күлтүзілу, фуллерендер, графендер, металл тотығының нанобөлшектері.

Z.A. Mansurov

Synthesis of nanomaterials in the combustion process

Present original results in the synthesis of fullerenes, carbon black, and superhydrophobic metal oxide nanoparticles in hydrocarbon flames, as well as education in the flame of layered graphene films. In the synthesis of fullerenes was found, that the electrons emitted from the needle electrode, distributed in the volume of a cone, and to a lesser degree of influence on the outer edges of the flame, and the electrons emitted from the annular electrode is treated not only the inner region, but also the edge of the flame, which creates conditions for growth fullerenes. Studied the

formation of hydrophobic soot in the diffusion of propane - oxygen flame on the silicon and nickel substrates at atmospheric pressure and defined conditions for the formation of superhydrophobic carbon black on a nickel substrate from exposure to electric fields. It is established that the imposition of an electric field, regardless of the substrate material, deposition of soot narrows the field to the substrate, and a diameter of 2.5 - 3 cm from the center formed a diesel particulate superhydrophobic surface with wetting angle from above 170°. The research on graphene formation in propane-oxygen flame without adding argon exposure time 5 minutes on a nickel substrate is formed 5-10 graphene layers. Studied the photovoltaic properties of solar cells coated with nickel oxide nanoparticles synthesized in counterflow propane flame. Nanoparticles of nickel oxides contribute to the efficient absorption of light energy. Surfacing on the surface of a silicon solar cell of nickel oxide nanoparticles led to an increase in the output circuit voltage up to 7%, short circuit current up to 28%, which together led to an increase in solar cell efficiency by 3%.

Keywords: *nanomaterials, carbon black, fullerenes, graphenes, metal oxides nanoparticles.*

УДК 615.015.544.14(075.8)

С.Н. Аминов, А.Т. Шарипов, Ю.Г. Асланова, Д.О. Райимхужаева

Ташкентский фармацевтический институт, Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: sulfur.85@mail.ru

Коллоидно–химические аспекты улучшения дисперсности и противовоспалительной эффективности простой серной мази

Впервые показана возможность интенсификации помола очищенной серы – субстанции 33% - ной простой серной мази с помощью ПАВ – лаурилсульфата натрия (ЛС-Na), желатозы и их смесями. Диспергирующая активность ПАВ объяснена эффектом Ребиндера. Установлено, что эффект интенсификации помола зависит от природы ПАВ и располагается в следующий ряд: ЛС-Na < желатоза < смесь ЛС-Na:желатоза (1:4). Установлено, что между дисперсностью субстанции и противовоспалительной активностью серной мази имеется зависящая корреляция.

Ключевые слова: *лаурилсульфат натрия, желатоза, серная мазь, эффект Ребиндера, диспергирующая активность.*

Одним из важных факторов, улучшающих действия серосодержащих лекарственных средств, является степень дисперсности субстанции – очищенной серы [1,2]. В связи с этим в настоящем сообщении поставлена цель исследования влияния ПАВ на эффективность помола очищенной серы и установление зависимости «дисперсность – действие» на примере серной мази, полученной с использованием субстанции очищенной серы с различной степенью дисперсности.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служила сера очищенная, полученная из технической серы методом адсорбционной очистки [3]. Для разработки технологии измельчения очищенной серы в качестве интенсификатора помола были использованы лаурилсульфат натрия (ЛС-Na), желатоза, а также их смеси.

Помол очищенной серы производился в лабораторной шаровой мельнице. За время лабораторных экспериментов сохранялись постоянными: масса мелющих тел и продолжительность помола. Изменялся вид и концентрация ПАВ. Время помола как без добавок, так и с добавками было одинаковым – 60 минут. Эффективность ПАВ определялась по результатам ситового анализа. Как видно из таблицы 1, без ПАВ содержание фракции тонкого помола (<125 мкм) составляет 20,74%, а потери 29,30%, при остаточной влаге 0,022%.

При добавлении к размалываемой массе ЛС-Na в количестве 1, 2 и 3% (таблица 2) изменяется выход фракции тонкого помола, причем изменение зависит от концентрации добавляемого ЛС-Na. Наилучший результат был получен при добавлении 1 и 2% ЛС-Na, при этом количество мелкодисперсной фазы увеличивается почти на 10%, а потеря снижается в 16 раз. Увеличение количества ПАВ до 3% приводит к большой потере массы за счет роста прилипаемости содержимого.

Неожиданный результат получен при использовании в качестве добавки желатозы в количестве 1–5%. Как видно из таблицы 3, с ростом концентрации желатозы до 5% увеличивается количество фракции тонкого помола серы с 29,06 до 64,34% за счет уменьшения количества грубого помола