

СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ПЛАМЕНИ

Б.Т. Лесбаев^{1,2*}, Н.Г. Приходько^{1,3}, З.М. Азизов¹, Б.А. Мансуров⁴, М.К. Атаманов^{1,2}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

³Алматинский университет энергетики и связи им. Г. Даукеева, ул. Байтурсынулы 126/1, Алматы, Казахстан

⁴Казахский национальный педагогический университет им. Абая, пр. Достык 13, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты экспериментальных исследований по синтезу фуллеренов, наночастиц оксида никеля и графенов в пламени, которые были проведены в Институте проблем горения. Приведены условия синтеза фуллеренов C_{60} в предварительно-перемешанном бензол-кислородном пламени при наложении электрического поля и давлении 40 торр. Максимальный выход фуллеренов C_{60} до 15% обнаружен при наложении на пламя тлеющего разряда с использованием межэлектродной системы кольцо-плоскость. Выявлены условия синтеза наночастиц оксидов никеля в диффузионном пропан-кислородном противопоточном пламени и установлено, что, варьируя временем обработки нихромовой проволоки от 5 с до 2 мин, можно регулировать размеры образующихся наночастиц оксидов никеля от 70 до 700 нм, при этом последующая обработка пламенем более 2 мин не приводит к ощутимым изменениям размеров. Определены условия синтеза графенов в коаксиальном пламени и установлено, что при организации коаксиального горения, изменяя виды топлив, можно добиться условий для получения графенов с заданным числом слоев.

Ключевые слова: наноматериалы, фуллерены, наночастицы никеля, графен

1. Введение

С бурным развитием нанотехнологий появилось множество потенциальных областей, в которых наноматериалы стали неотъемлемой частью в технологиях производства всевозможных товаров и изделий. В настоящее время существует огромное количество способов получения наноразмерных частиц, которые можно разделить на четыре основных: с использованием жидких реактивов, механический, синтез из газовой фазы и сборка на месте. Несмотря на многообразие существующих способов, разработка новых не теряет своей актуальности. Это связано с тем, что успехи в использовании наночастиц, в значительной мере, зависят от возможностей методов синтеза, т.е. позволяет ли выбранный способ получать наночастицы, удовлетворяющие требованиям определенной научной или практической задачи. Также важное значение имеют осуществимость процесса и экономическая сторона вопроса. Метод

синтеза наночастиц в пламенах углеводородов во многом отвечает этим требованиям и имеет свои преимущества:

- изменяя условия горения, можно регулировать соотношение топлива к окислителю и температуру в заданных зонах пламени, что позволяет селективно использовать образующиеся промежуточные продукты горения (радикалы, ионы, осколки молекул и т.д.) в качестве строительного материала для синтезируемых продуктов;
- реакции в пламени протекают практически мгновенно, среднее время полного превращения топлива в конечный продукт составляет 10^{-2} - 10^{-4} с и при этом существует возможность создания непрерывности процесса;
- внешнее энергетическое воздействие и введение каталитических добавок в реакционную зону пламени позволяют влиять на процесс протекания реакций и, в конечном итоге, на массовый выход, размеры, структуру и чистоту синтезируемых материалов.

**Ответственный автор*

E-mail: lesbayev@mail.ru (Б.Т. Лесбаев)

В конце прошлого столетия после открытия фуллеренов, которые были синтезированы при лазерном испарении графита, начались исследования по синтезу фуллеренов в пламени. Эти работы имели четкую прикладную направленность на разработку нового способа производства фуллеренов. Наиболее детальные исследования по получению фуллеренов в процессе горения углеводородов проведены в конце 20 века в работах [1-6]. В этих работах оптимизированы условия синтеза фуллеренов в зависимости от давления, используемого топлива, соотношения в горючей смеси и температуры пламени, а также обсуждены предполагаемые механизмы образования фуллеренов. Исследования в данном направлении продолжаются и в одной из последних работ [7], авторы в пламени бензол-ацетилен-кислородной смеси синтезировали три производных карбенового соединения с фуллереном C_{70} и на основе проведенных исследований сделали вывод, что в пламени газообразных топлив, горящих при пониженных давлениях, карбен и другие небольшие молекулы углеродных радикалов играют очень важную роль в росте фуллеренов. Пламя является перспективным методом для синтеза углеродных нанотрубок в больших количествах и при значительно меньших затратах по сравнению с другими доступными в настоящее время способами. Исследования, посвященные синтезу углеродных нанотрубок в пламенах, описаны в работах [8-11]. Благодаря редкому сочетанию уникальных свойств графен находит применение в самых различных областях. Получение графенов в пламени в настоящее время остается одним и самых быстрых методов синтеза и исследованиям в данном направлении посвящен ряд работ [11-16]. Сажа остается самым распространенным углеродным наноматериалом, которая производится и применяется в промышленных масштабах, но исследования по получению различных видов сажи, обладающих новыми свойствами, не теряют актуальности. В работе [17] авторы сообщают, что синтезированные ими в пламени углеродные наночастицы с размерами в диапазоне 3-15 нм демонстрируют интересное поведение оптической ширины запрещенной зоны и могут использоваться в качестве квантовых точек для приложений возобновляемой энергетики. Одним из перспективных направлений в плане промышленного производства наночастиц металлов и их оксидов является их синтез в пламени аэрозольным распылением прекурсоров. В работе [18] приведен подробный обзор истории развития спо-

собов получения наночастиц в пламени методом аэрозольного распыления, объяснены ключевые аспекты синтеза (химическое сырье, прокуроры металлов, растворители и конфигурации реакторов), подходы к кондиционированию на месте, а также методов сбора полученных порошков и побочных продуктов и этапы их подготовки для применения в различных приложениях. В работе [19] методом пламенного распыления синтезированы наночастицы WO_3 , которые впоследствии использовались в качестве чувствительных материалов для создания датчиков обнаружения NO_2 .

В предлагаемой статье представлены результаты исследований по синтезу фуллеренов, графенов и наночастиц оксидов металлов в пламени, которые были проведены в Институте проблем горения.

2. Синтез фуллеренов в пламени при наложении электрического разряда

Традиционным методом получения фуллеренов в больших количествах является метод Кретчмера-Хофмана, суть которого состоит в сжигании графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия при пониженном давлении. Хотя условия образования фуллеренов в пламени отличаются от условий формирования в электрической дуге, однако у них есть важный общий фактор – наличие ионизированных исходных продуктов. Носителями отрицательных зарядов в пламени являются свободные электроны и частично – отрицательные ионы, а положительных зарядов – ионы, возникающие в ходе промежуточных реакций горения. Основными параметрами, с помощью которых можно изменять условия горения в целом, являются температура и концентрация электронов. Эти параметры оказывают влияние на заряды промежуточных продуктов горения, а значит и на сечение их столкновений друг с другом. Меняя концентрацию электронов и температуру пламени, можно управлять синтезом фуллеренов. Этого явления можно достичь, воздействуя на пламя электрическим газовым разрядом, который способен как повышать температуру пламени, так и изменять степень его ионизации. В связи с вышеизложенным, были проведены исследования влияния типа газового разряда, вида электродной системы и межэлектродного расстояния на эффективность образования фуллеренов в процессе горения бензол-кислородного пламени при пониженном давлении. Если рассматривать химически активную среду, в

которой развивается тлеющий разряд, то в области катодного падения напряжения можно ожидать ускорения химических реакций. Выгодные условия для образования фуллереновых структур могут возникнуть именно в этой небольшой области катодного падения напряжения. Поэтому, чтобы использовать все преимущества тлеющего разряда, последующие эксперименты проводились при приближении электрода, расположенного в верхней части пламени, на расстояние возможного использования процессов, происходящих в прикатодной области. При экспериментах с небольшими межэлектродными расстояниями верхний электрод вводили ниже верхней границы фронта пламени. При наложении напряжения возникал электрический разряд, который охватывал весь объем пламени, находящийся ниже верхнего электрода. Вследствие этого происходил разогрев пламени от 950 до 1250 °С. Эксперименты проводились при следующих условиях: атомарное соотношение С/О равнялось 1, подаваемое напряжение – 7 кВ, с добавлением 10% аргона по отношению к объему горючей смеси и давлению в горелке 40 торр. Были проведены эксперименты по выявлению влияния типа электродной системы на образование фуллеренов. Здесь приведены три предельных случая, когда верхний электрод, выполненный в форме кольца или иглы, располагали по отношению к фронту пламени: непосредственно на верхней границе пламени, в средней части пламени и в предпламенной зоне. Исследования проводились в режиме тлеющего разряда. Обработка экспериментальных данных по определению выхода фуллерена C_{60} приведена в таблице 1. Выявлено преимущество кольцевого электрода по сравнению с иглой и определено, что наибольший выход фуллерена C_{60} ($\approx 15\%$) на-

блюдается при его расположении в средней части пламени.

Носителями дополнительной приобретаемой энергии в пламени при наложении электрического поля являются заряженные частицы и свободные электроны. В связи с очень малой массой электрона по отношению к заряду, влияние электрического поля на него проявляется значительно сильнее. Поэтому электроны способны сохранять приобретенную энергию не только на протяжении длины свободного пробега, а на довольно длительное время, что является причиной наблюдающегося отрыва электронной температуры при сильных электрических полях. С учетом коэффициента диффузии приближенную скорость электронов, которую они могут приобрести при наложении постоянного электрического поля, можно рассчитать по следующей формуле:

$$v = \frac{F \cdot D}{k \cdot T} \approx \frac{e \cdot U}{l \cdot k \cdot T} \cdot \frac{3}{8 \cdot r_e^2 \cdot n} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot m_e}}$$

где: v – скорость электрона, см/с; F – сила; D – коэффициент диффузии; k – постоянная Больцмана; T – температура, К; e – заряд электрона, СГСЭ; U – напряжение, абс. ед.; l – межэлектродное расстояние, см; r_e – радиус электрона, см; n – количество частиц; R – газовая постоянная; m_e – масса электрона, а.е.м.

Если учитывать это обстоятельство, то электрон будет играть основную роль при перераспределении энергии в объеме пламени, которое происходит в результате отдельных столкновений. Поэтому наибольшее значение для механизмов формирования продуктов сгорания будет иметь процесс столкновения электрона с остальными частицами в пламени.

Таблица 1

Выход фуллерена C_{60} и растворимой части в зависимости от формы электрода, межэлектродного расстояния L , напряжения холостого хода $U_{x.x}$ и тока газового разряда I

| Параметры эксперимента | Вид электрода | Выход сажи, мг | Удельный выход сажи, мг/мл | Выход растворимой части, % | Выход C_{60} , % |
|--|---------------|----------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|
| $L = 6$ см, $I = 6,6$ мА, $U_{x.x} = 7$ кВ | игла | 0,5879 | 29,39 | 65,6 | 5 |
| | кольцо | 0,3825 | 19,13 | 47,5 | 13 |
| $L = 4$ см, $I = 7$ мА, $U_{x.x} = 7$ кВ | игла | 0,3421 | 17,11 | 42,1 | 10 |
| | кольцо | 0,2245 | 11,23 | 62,5 | 15 |
| $L = 6$ см, $I = 4,5$ мА, $U_{x.x} = 12,5$ кВ | кольцо | 0,4909 | 24,55 | 36,6 | 2 |
| $L = 4$ см, $I = 4$ мА, $U_{x.x} = 7$ кВ | кольцо | 0,3623 | 18,11 | 40,8 | 5 |

Существует множество моделей, объясняющих образование сажевых частиц и фуллеренов в пламени. Так как формирование сажи и фуллеренов происходит не мгновенно, а через последовательность реакций, то споры ведутся, в основном, над проблемой – какой класс частиц в углеводородных пламенах является предшественником сажи и фуллеренов.

Группой ученых под руководством Хомана [19] при исследовании методом зондового отбора последовательности эволюции образования продуктов по высоте пламени с помощью масс-спектрометрии между интенсивностью сигналов полициклических ароматических углеводородов (ПЦАУ) и фуллеренов обнаружены частицы с массовым числом 720-750 ед., которым авторы приписывают роль предшественников сажи и фуллеренов. Этот новый класс больших частиц, образующихся в богатых пламенах, назван «аромерами». По утверждению авторов, высокотемпературная область пламени, содержащая низкие концентрации радикалов роста, благоприятствует мономолекулярным реакциям «аромеров». Сюда входят и реакции «молнии застезки», вызывающие образование фуллеренов. При горении углеводородного топлива образуются два класса ПЦАУ – Н-бедные и Н-богатые. У Н-бедных ПЦАУ большое сродство к электрону и они могут образовать отрицательный ион, а Н-богатые ПЦАУ имеют сродство к протону и образуют положительный ион. С наложением разряда происходит почти полная ионизация образующихся ПЦАУ и, существуя в виде ионов, они образуют больше «аромеров», так как такой процесс объединения более выгоден, чем объединение нейтральных ПЦАУ.

Результаты выхода фуллеренов в зависимости от межэлектродного расстояния можно объяснить увеличением внутреннего сопротивления пламени. Чем больше межэлектродное расстояние, тем меньше быстрых электронов будут принимать участие в процессах формирования продуктов сгорания. Самый большой выход фуллеренов наблюдался при межэлектродном расстоянии в 4 см. До этой границы сажевые частицы еще не успевают коагулировать до больших размеров и ниже этой области в пламени присутствует достаточное количество быстрых электронов, которые оказывают влияние на реакции «молнии застезки» между «аромерами», приводящих к образованию фуллеренов.

Дальнейшее сближение межэлектродного расстояния уменьшает как выход сажи, так и выход

фуллеренов, и при расстоянии менее 2 см не образуются никакие продукты в виде частиц. Это связано с тем, что с уменьшением расстояния за счет бомбардировки электронами энергетическое состояние вводимых реагентов начинает изменяться уже до зоны окисления, что оказывает существенное влияние на ход окислительных реакций в самом начале фронта пламени. В частности, воздействие на молекулярный кислород быстрыми электронами ведет к образованию атомарного кислорода и озона, которые обладают более высокой окислительной способностью. Атомарный кислород и озон, обладая высокой окислительной способностью, подвергают полному окислительному распаду зародыши ПЦАУ, и в результате останавливается рост ПЦАУ, которые по предлагаемому механизму необходимы для формирования сажевых частиц и фуллеренов.

Осталось обсудить вопрос влияния межэлектродной системы на образование фуллеренов. Применение кольцевого электрода повышает выход фуллеренов в сравнении с иглой. Известно, что фуллереновые структуры образуются во внутренней области пламени, а по внешнему краю идет рост сажевых частиц. В этом случае на образование продуктов горения оказывают влияние дополнительные электроны, инжектируемые в зону пламени с электрода за счет термоэлектронной эмиссии. Электроны, эмитированные с игольчатого электрода, будут распространяться в объеме конуса, не оказывая влияния на внешние края пламени. А электроны, эмитированные с кольцевого электрода, будут воздействовать на весь объем, включая и внешние края. Другими словами, применяя кольцевой электрод, с помощью электронов, эмитированных с его поверхности, увеличиваем объем области, где создаются выгодные условия для формирования фуллеренов.

3. Синтез наночастиц оксидов никеля, хрома и железа в пламени на встречных струях

Синтез наночастиц оксидов металлов проводили в диффузионном пропан-кислородном пламени на встречных струях. На рисунке 1а приведено схематическое изображение горелочного устройства. Реактор собран из двух полых цилиндров диаметром 150 мм и высотой 80 мм, изготовленных из нержавеющей стали, которые установлены по вертикальной оси напротив друг друга. В установке предусмотрен механизм, позволяющий плавно перемещать в одной плоскости держатель проволоки (алундовая трубка) и термопа-

ру. Алюминиевая трубка используется для подачи никромовой проволоки, а термопара позволяет измерять температуру в выбранной области пламени. Их месторасположение контролируется с помощью катетометра, точность прибора составляет 0,001 мм. Пламя характеризуется тремя основными зонами: с избытком кислорода, с избытком топлива и реакционной зоной, где протекают основные химические реакции горения (рис. 2 б). Такая особенность пламени на встречных струях позволяет проводить в зоне топлива восстановление металлов, в средней зоне – рост углеродных нанотрубок, в зоне окислителя – образование оксидов металлов.

Расход пропана варьировался от 120 до 150 см³/мин, кислорода – 2500-2700 см³/мин. Пламя формируется в плоскости соприкосновения потоков пропана и кислорода с видимым фронтом по высоте порядка 1 см и по длине 3,5-4,0 см. Для синтеза наночастиц оксидов металлов использовали никромовую проволоку диаметром 0,3 мм, которую предварительно обрабатывали 25 % раствором азотной кислоты в течение 20 мин.

При обработке никромовой проволоки азотной кислотой на ее поверхности происходит растворение металлов, входящих в ее состав. Хром, содержащийся в составе никромовой проволоки, пассивируется и это приводит к тому, что на поверхности проволоки будут преобладать нановыступы пассивированного хрома. В кислородной зоне пламени на встречных струях за счет процессов горения происходит интенсивное разложение кислорода на активный атомарный кисло-

Таблица 2

Результаты элементного анализа синтезированных наноразмерных частиц

| Элемент | Wt % | At % |
|---------|------------|--------|
| OK | 17,19 | 41, 21 |
| SiK | 1,06 | 1,45 |
| CrK | 32,16 | 23,73 |
| MnK | 10,92 | 7,62 |
| FeK | 21,30 | 14,63 |
| NiK | 17,38 | 11,35 |
| Matrix | Correction | ZAF |

род и озон, под воздействием которых уже при температуре 950 °С разрушается оксидная пленка и хром сгорает с образованием Cr₂O₃. Параллельно в малых количествах происходит образование оксидов никеля и железа. В таблице 2 приведены результаты элементного анализа синтезированных наноразмерных частиц.

На рисунке 2 представлены СЭМ изображения поверхности никромовой проволоки, обработанной в кислородной зоне диффузионного противоточного пропан-кислородного пламени в течение 5, 10 и 30 с.

Анализ изображений показывает, что уже при 5 секундной обработке пламенем на поверхности никромовой проволоки образуются кристаллические структуры, которые с течением времени увеличиваются в размере и происходит слияние мелких частиц в более крупные. Эта динамика роста хорошо видна на рисунках 2 б и 2 в. Быстрому

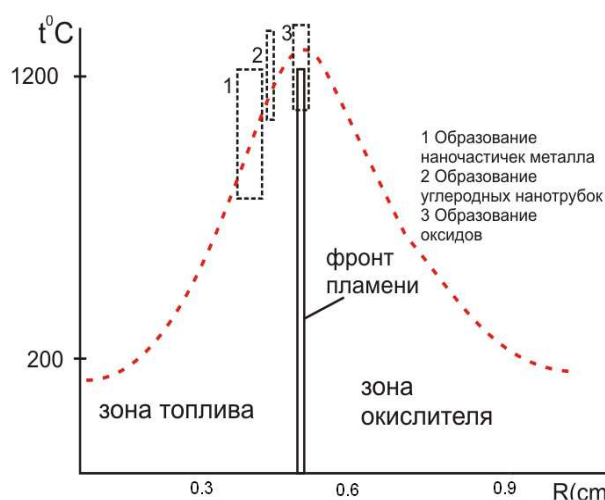
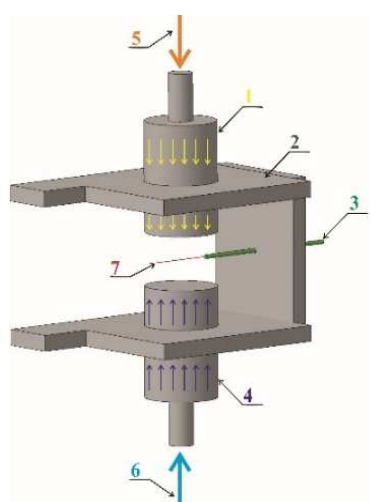


Рис. 1. Схема горелки на встречных струях и расположение зон по вертикали пропан-кислородного пламени на встречных струях: 1 – камера равномерной подачи окислителя; 2 – крепление конструкции; 3 – держатель; 4 – камера равномерной подачи топлива; 5 – подача пропана; 6 – подача кислорода; 7 – никромовая проволока

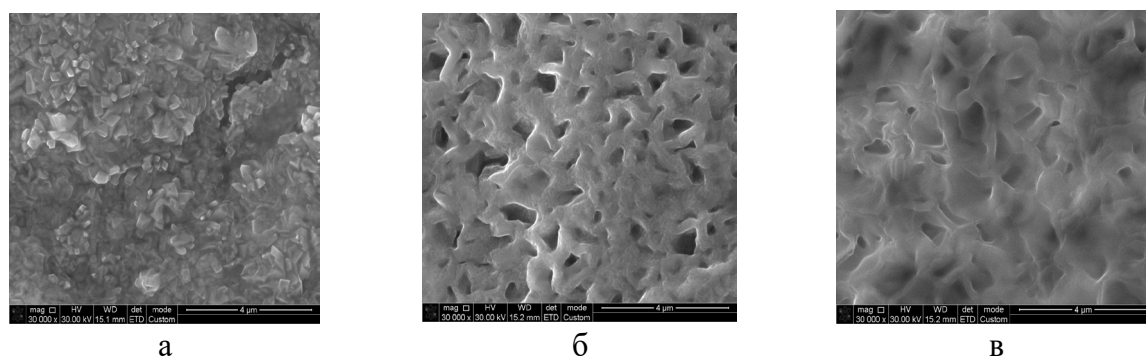


Рис. 2. Нихромовая проволока, обработанная в кислородной зоне диффузионного противоточного пропан-кислородного пламени в течение: а – 5 с; б – 10 с; в – 30 с.

процессу роста наночастиц металлов способствуют высокая температура и реакция атомарного кислорода с нановыступами металлов, образующимися после травления азотной кислотой.

Для исследования структуры, морфологии и свойств отдельно взятых наночастиц оксидов металлов, полученные образцы нихромовой проволоки подвергали воздействию ультразвуком, предварительно поместив их в этиловый спирт. После 10 мин воздействия ультразвуком получали суспензию этилового спирта с наночастицами оксидов металлов. Полученную суспензию в количестве 0,1 мл наносили на поверхность полированного кремния, высушивали и осевшие на поверхности наночастицы исследовали методом атомно-силовой микроскопии. На рисунке 3 при-

ведены результаты исследования частиц, полученных при обработке пламенем от 5 до 30 с.

Анализ проведенных исследований показывает, что 5-секундная обработка пламенем приводит к появлению зародышей и росту отдельных наночастиц с размерами 70 нм. Исследования показали, что 10-секундная обработка пламенем приводит к увеличению размеров отдельных частиц, которые сохраняют индивидуальность, средний размер частиц порядка 110-120 нм. При 20-секундной обработке начинается процесс слияния растущих частиц и размеры образующихся частиц становятся сравнимы по величине. 30-секундная обработка приводит к слиянию нескольких наночастиц в одно целое, но при этом продолжается рост по высоте. Средний размер по

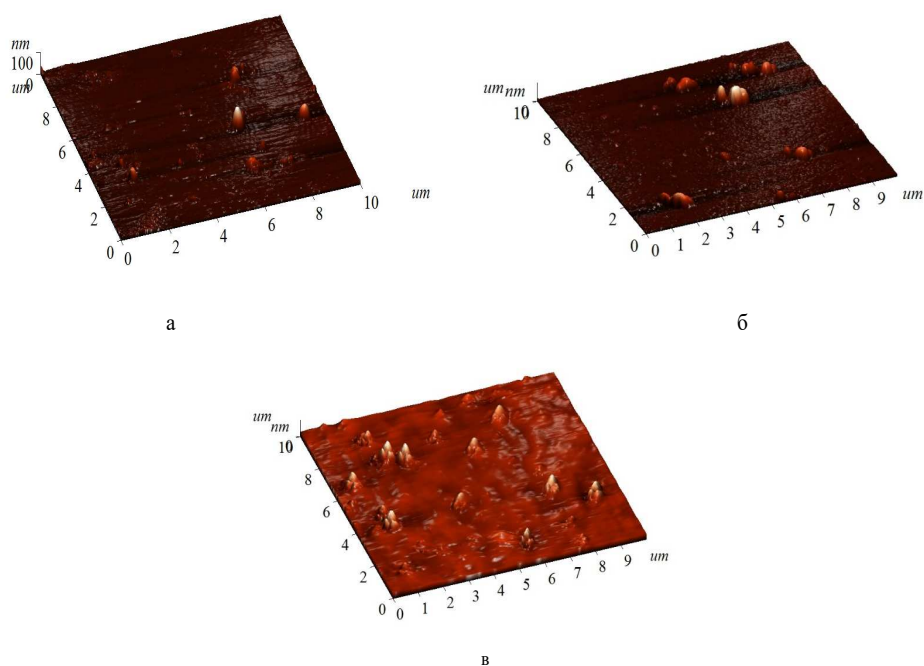


Рис. 3. Наночастицы оксида никеля, полученные при обработке пламенем: а – 10 с, б – 20 с, в – 30 с на поверхности кремниевой пластины

высоте – 350 нм, по горизонтали – 500-600 нм, разброс по размерам становится минимальным. Исследования по увеличению времени обработки нихромовой проволоки пламенем показали, что рост частиц происходит в первые 2 мин. При этом увеличение размеров частиц происходит только по горизонтали до 700 нм. Последующая обработка пламенем не приводит к ощутимым изменениям размеров, структуры и свойств наночастиц оксида никеля.

4. Синтез графенов в пламени

Проведены исследования по синтезу графенов в коаксиальных пламенах этанола с бензолом, пропаном и ацетиленом. Пары этанола и бензола получали методом барботирования газообразного кислорода через этанол или бензол. Во всех экспериментах коаксиальное пламя горело, когда этанол-кислородная горючая смесь подавалась во внутреннее пламя. Соотношение углерода к кислороду C/O в этанол-кислородной горючей смеси во всех экспериментах поддерживалось на уровне 0,9. Соотношение C/O в подаваемых углеводородных горючих смесях варьировали в пределах 0,7-0,8, температура пламени изменялась в пределах 970-1200 °С. В качестве подложек использовали никелевую фольгу компании Goodfellow толщиной 0,2 мм, время синтеза составляло от 60 до 180 с. В экспериментах по синтезу графенов используемые подложки устанавливали под углом наклона относительно пламени от 45 до 80° в области объединенной реакционной зоны коаксиального пламени. В общей сложности было получено более 150 образцов с углеродным покрытием при различных условиях экспериментов, которые были исследованы методом Раман-спектроскопии. На рисунке 4 приведено схематическое изображение коаксиальной горелки, которая использовалась для синтеза графенов.

Конструкция горелочного устройства позволяет подавать отдельно в каждое сопло разные виды топлива и контролировать соотношение окислителя к топливу в горючей смеси и создавать пламена от сильно богатых топливом до стехиометрического соотношения. Предусмотрена возможность перемещать сопла относительно друг друга по вертикальной оси, что позволяет смешивать пламена на различных стадиях развития реакций горения. Это позволяет изучать эффект влияния смешения промежуточных частиц (радикалы, ионы, осколки молекул и т.д.), образующихся при горении разных топлив, на формиро-

вание зародышей конечных продуктов горения.

На рисунке 5 (а) показан Раман-спектр углеродной пленки, полученной на поверхности никелевой подложки в коаксиальном пламени этанола и ацетилена. В ацетилен-кислородной горючей смеси расход ацетилена – 90 см³/мин, расход кислорода – 380 см³/мин. Температура пламени в объединенной реакционной зоне коаксиального пламени достигала 1150 °С, температура подложки – 1100 °С. На рисунке 5 (б) показан Раман-спектр углеродной пленки, полученной на поверхности никелевой подложки в коаксиальном пламени этанола и пропана. В пропан-кислородной горючей смеси расход пропана составил 130 см³/мин, расход кислорода – 560 см³/мин. Температура в объединенной реакционной зоне коаксиального пламени достигала 1050 °С, температура подложки – 1000 °С. На рисунке 5 (в) представлен Раман-спектр углеродной пленки, полученной на поверхности никелевой подложки в коаксиальном пламени этанола и бензола. В бензол-кислородной горючей смеси расход паров бензола – 160 см³/мин, расход кислорода – 600 см³/мин. Температура в объединенной реакционной зоне коаксиального пламени достигала 1200 °С, температура подложки – 1150 °С. Во всех экспериментах угол наклона подложки относительно пламени составлял 80 °.

В результате проведенных экспериментальных исследований было установлено, что время экспозиции 90 с является оптимальным для роста графеновых слоев на поверхности никелевой пластины. В первые 15 с происходит разогрев подложки до 950-1150 °С в зависимости от используемого пламени, далее температура подложки стабилизируется и сохраняется до конца эксперимента.

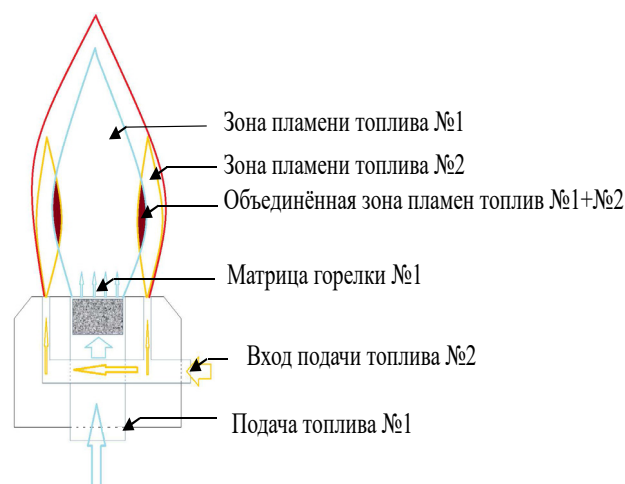


Рис. 4. Схема коаксиальной горелки

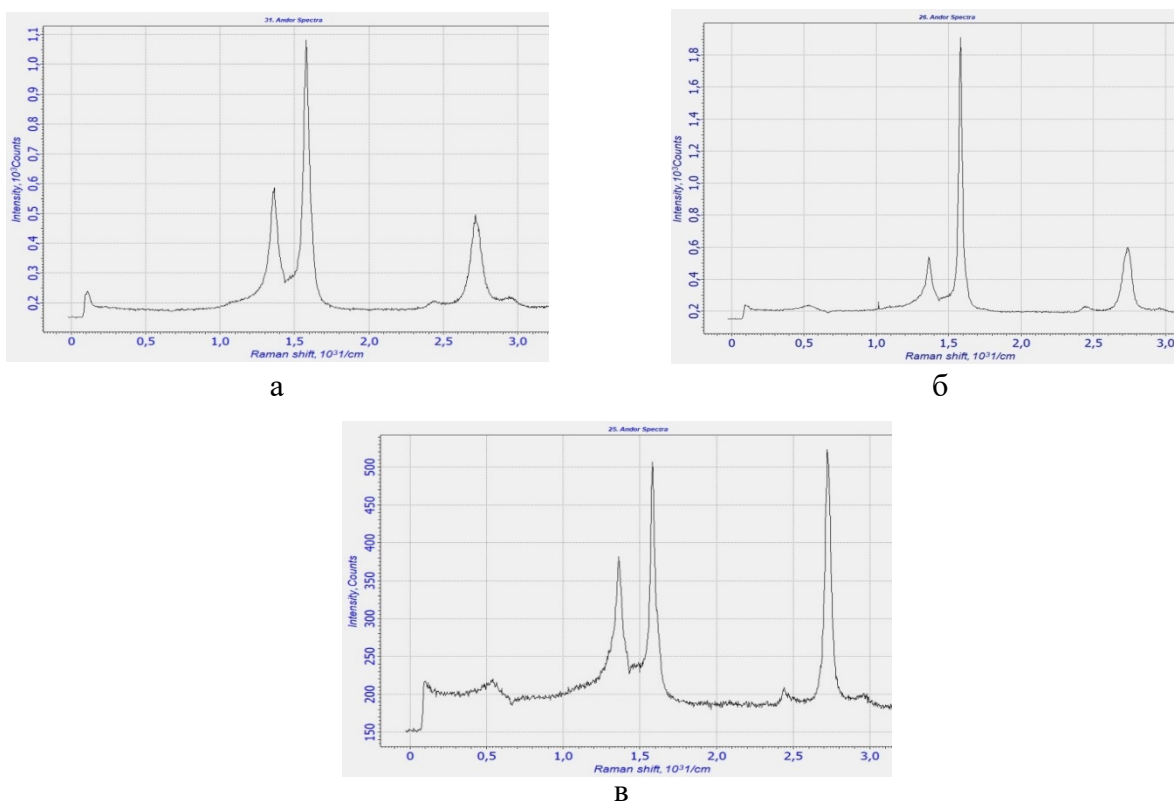


Рис. 5. Раман-спектр углеродной пленки, полученной на поверхности никелевой подложки в коаксиальном пламени этанола и ацетилена (а), этанола и пропана (б), этанола и бензола (в)

Увеличение времени экспозиции более 90 с не оказывает воздействия на число слоев формируемого графена.

Рамановская спектроскопия является эффективной методикой для определения структурных характеристик аллотропных форм углерода. Пик в области 1350 см⁻¹ соответствует колебаниям D моды, который взаимосвязан с наличием вакансий и искажениями границ зерен, т.е. с дефектами структуры. Второй пик в области 1582 см⁻¹ соответствует колебаниям G моды и показывает степень графитизации. Третий пик в области 2710 см⁻¹ называется 2D модой, по положению и форме которого можно оценить слои графена. Таким образом, по величине интенсивности D пика в Рамановских спектрах можно проанализировать структурную дефектность в графене, а и из соотношения интенсивности 2D пика к интенсивности G пика можно приблизительно оценить количество графеновых слоев [20].

Анализ Рамановских спектров, полученных углеродных покрытий, показывает возможность синтеза графенов на поверхности никелевой подложки во всех трех исследованных разновидностях коаксиальных пламен. В коаксиальном пламени: пропана с этанолом формируется графен,

содержащий от 10 слоев и больше, ацетилена с этанолом формируется графен, содержащий от 5 до 10 слоев, в коаксиальном пламени бензола с этанолом – одно и двухслойный графены.

Существует два возможных механизма образования графена на поверхности металлических подложек, которые рассматриваются в работах [21, 22]. В первом случае, при высоких температурах в среде углеводородного газа происходит растворение атомов углерода в поверхностном слое металлической пластины и рост графена происходит благодаря процессу сегрегации углерода на его поверхности при охлаждении подложки. Во втором случае, растворение углерода в поверхностном слое металла не происходит и рост графена происходит за счет процесса диссоциации молекул газа и последующего встраивания атомарного углерода в структуру графена на поверхности подложки. Растворение углерода в никеле возможно при температурах свыше 1000 °С, которые достигаются в наших исследованных коаксиальных пламенах. В пламени этанола образуются в больших концентрациях радикалы ОН, концентрация которых уменьшается при совместном коаксиальном горении этанола со всеми использованными углеводородами. Мы

предполагаем, что радикалы ОН, попадая в совместную зону коаксиального пламени, вступают в реакцию с продуктами окисления второго углеводорода и в виду своей активности разрывают С–С и С–Н связи, способствуя образованию свободных атомов углерода. Образовавшиеся атомы углерода диффундируют в поверхностный слой никелевой подложки и рост графеновых слоев происходит уже в процессе сегрегации углерода при охлаждении никелевой подложки. Наличие разного количества графеновых слоев в синтезированных графенах можно объяснить изменением концентрационной плотности свободных атомов углерода, которые образуются в коаксиальном пламени в результате горения используемого углеводорода. В коаксиальном пламени пропана с этанолом резко снижается процесс сажеобразования и можно предположить, что это приводит к содержанию высокой концентрации в пламени свободных атомов углерода, т.к. они не успевают конденсироваться в частицы сажи. Как следствие, на никелевой подложке растворяется значительное количество углерода, который в процессе сегрегации при охлаждении формирует большее количество графеновых слоев. В коаксиальном пламени ацетилена с этанолом образуется достаточное количество сажи, которая оседает в верхней части никелевой подложки, установленной под углом в пламя. Процесс конденсации в сажевые частицы свободных атомов углерода в пламени приводит к уменьшению их концентрации и на поверхности никелевой подложки растворяется меньшее количество углерода. Соответственно, в процессе сегрегации при охлаждении подложки формируется меньшее количество графеновых слоев. Коаксиальное пламя бензола с этанолом, в сравнении с коаксиальным пламенем пропана и ацетилена, является самым сажеобразующим. Интенсивный процесс образования сажевых частиц существенно уменьшает концентрацию свободных атомов углерода, соответственно на поверхности никелевой подложки успевает раствориться незначительное количество углерода, и в процессе сегрегации может сформироваться только одно или двухслойный графен.

5. Заключение

В статье приведены условия синтеза фуллеренов C_{60} в предварительно-перемешанном бензол-кислородном пламени при пониженном давлении 40 торр и установлено, что основным параметром, влияющим на процессы формиро-

вания конечных продуктов сгорания, при наложении электрического поля на пламя являются концентрация ионов ПЦАУ, электронов и их энергетическое состояние. Максимальный выход фуллеренов C_{60} , возрастающий до 15%, обнаружен при наложении на пламя тлеющего разряда при межэлектродной системе кольцо-плоскость. Выявлены условия синтеза наночастиц оксидов никеля в диффузионном пропан-кислородном противопоточном пламени и установлено, что, варьируя временем контакта нихромовой проволоки с пламенем, можно регулировать размеры получаемых наночастиц оксидов никеля. Определены условия синтеза графенов в коаксиальном пламени и установлено, что при организации коаксиального горения, изменяя типы топлив, можно добиться условий для получения графенов с заданным числом слоев. В коаксиальном пламени пропана с этанолом синтезированы графены, содержащие от 10 слоев и больше, ацетилена с этанолом синтезированы графены, содержащие от 5 до 10 слоев, в коаксиальном пламени бензола с этанолом – одно и двухслойный графены.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Howard J.B., McKinnon J.T., Makarovskiy Y. et al. Fullerenes C_{60} and C_{70} in flames // *Nature*. – 1991. – Vol. 352. – P. 139-141.
- [2]. Baum T., Löffler P., Weilmunster P., Homann K.-H. Fullerene ions and their relation to PAH and soot in low-pressure hydrocarbon flames // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – P. 841-857.
- [3]. Grieco W.J., Howard J.B., Rainey L.C. et al. Fullerenic carbon in combustion-generated soot // *Carbon*. – 2000. – Vol. 38. – P. 597-614.
- [4]. Richter H., Grieco W.J., Howard J.B. Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes in premixed benzene flames // *Combustion and Flame*. – 1999. – Vol. 119. – P. 1-22.
- [5]. Bachman M., Wiese W., Homann K.-H. Fullerenes versus soot in benzene flames // *Combust. Flame*. – 1995. – Vol. 101. – P. 548-550.
- [6]. Ahrens J., Bachman M., Baum T., et al. Fullerenes and their ions in hydrocarbon flames // *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Process.* – 1994. – Vol. 138. – P. 133-148.
- [7]. Xie F., Chen, Z., Wu Y., Tian H., Deng S., Xie S., Zheng L. Carbene Addition Isomers of C_{70} formed in the Flame of Low-Pressure Combustion. // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol.12. – P.3087.
- [8]. Murray J. H., Howard J.B., Jefferson W., Tester J.B., Vander S. Flame synthesis of single-walled

- carbon nanotubes // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42, Is. 11. – P. 2295-2307,
- [9]. Chu H., Han W., Ren F., Xiang L., Wei Y., Zhang C. Flame synthesis of carbon nanotubes on different substrates in methane diffusion flames // *ES Energy & Environment*. – 2018. – Vol. 2, № 3. – P.73-81.
- [10]. Han W., Chu H., Ya Y., Dong S., Zhang C. Effect of fuel structure on synthesis of carbon nanotubes in diffusion flames // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2019. – Vol. 27, № 3. – P.265-272.
- [11]. Han W., Zhou Y., Zhu T., Chu H. Combustion synthesis of defect-rich carbon nanotubes as anodes for sodium-ion batteries // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 520. – P.146317.
- [12]. Hong H., Xiong G., Dong Z., Kear B.H., Stephen D.T. Open-atmosphere flame synthesis of monolayer graphene // *Carbon*. – 2021. – Vol. 182. – P.307-315.
- [13]. Mansurov Z.A. The Role of Chain Processes in Cool Flames and Soot Formation // *Eurasian Chem.-Technol. J.* – 2021. – Vol. 23, № 4. – P.235-245.
- [14]. Mansurov Z.A. Complete Scheme for Fullerene, Graphene, and Soot Formation in Flame // *Eurasian Chem.-Technol. J.* – 2018. – Vol. 20, № 4. – P.277-281.
- [15]. Prikhodko N.G. et al. Synthesis of single-layer graphene in benzene–oxygen flame at low pressure // *Combustion Science and Technology*. – 2018. – Vol. 190, № 11. – P.1923-1934.
- [16]. Qian M., Xu C., Gao Y. Open-air combustion synthesis of three-dimensional graphene for oil absorption and energy storage // *Materials Science and Engineering: B*. – 2018. – Vol. 238. – P.149-154.
- [17]. Iyer M.S.K., Patil S., Singh A.V. Flame Synthesis of Functional Carbon Nanoparticles // *Trans Indian Natl. Acad. Eng.* – 2022. – Vol.7 – P.787-807.
- [18]. Meierhofer F., Fritsching U. Synthesis of metaloxide nanoparticles in flame sprays: review on process technology, modeling, and diagnostics // *Energy & Fuels*. – 2021. – Vol. 35, № 7. – P.5495-5537.
- [19]. Homann K.H. Fulleren- und Rußbildung–Wege zu großen Teilchen in Flammen // *Angewandte Chemie*. – 1998. – Vol. 110, № 18. – P. 2572-2590.
- [20]. Memon N.K., Tse S.D., Al-Sharab J.F., Yamaguchi H., Goncalves A-M.B., Kear B.H., Jaluria Y., Andrei E.Y. Flame synthesis of graphene films in open environments // *Carbon*-2011. – Vol. 49. – P.5064-5070.
- [21]. Yu Q., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y.P., Pei S.S. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93. – P.103-113.
- [22]. Reina A., Jia X., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M.S., Kong J. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition // *NanoLett.* – 2009. – Vol. 9, N.1. – P. 30–35.

References

- [1]. Howard JB, McKinnon JT, Makarovskiy Y. et al. (1991) *Nature* 352:139-141.
- [2]. Baum T, Löffler P, Weilmunster P, Homann K-H (1992) *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 96:841-857.
- [3]. Grieco WJ, Howard JB, Rainey LC et al. (2000) *Carbon* 38:597-614.
- [4]. Richter H, Grieco WJ, Howard JB (1999) *Combustion and Flame* 119:1-22.
- [5]. Bachman M, Wiese W, Homann K-H (1995) *Combust. Flame* 101:548-550.
- [6]. Ahrens J, Bachman M, Baum T, et al. (1994) *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 138:133-148.
- [7]. Xie F, Chen Z, Wu Y, Tian H, Deng S, Xie S, Zheng L (2022) *Nanomaterials*. 12:3087.
- [8]. Murray JH, Howard JB, Jefferson W, Tester JB, Vander S (2004) *Carbon* 42:2295-2307,
- [9]. Chu H, Han W, Ren F, Xiang L, Wei Y, Zhang C (2018) *ES Energy & Environment* 2:73-81.
- [10]. Han W, Chu H, Ya Y, Dong S, Zhang C. (2019) *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 27:265-272.
- [11]. Han W, Zhou Y, Zhu T, Chu H. (2020) *Applied Surface Science* 520:146317.
- [12]. Hong H, Xiong G, Dong Z, Kear BH, Stephen DT (2021) *Carbon* 182:307-315.
- [13]. Mansurov ZA (2021) *Eurasian Chemico-Technological Journal* 23:235-245.
- [14]. Mansurov ZA (2018) *Eurasian Chemico-Technological Journal* 20:277-281.
- [15]. Prikhodko NG (2018) *Combustion Science and Technology* 190:1923-1934.
- [16]. Qian M, Xu C, Gao Y (2018) *Materials Science and Engineering: B* 238:149-154.
- [17]. Iyer MSK, Patil S, Singh AV (2022) *Trans Indian Natl. Acad. Eng.* 7:787-807.
- [18]. Meierhofer F, Fritsching U (2021) *Energy & Fuels*. 35:5495-5537.
- [19]. Homann KH (1998) *Angewandte Chemie* 110:2572-2590.
- [20]. Memon NK, Tse SD, Al-Sharab JF, Yamaguchi H, Goncalves A-MB, Kear BH, Jaluria Y, Andrei EY (2011) *Carbon* 49:5064-5070.
- [21]. Yu Q, Lian J, Siriponglert S, Li H, Chen YP, Pei SS (2008) *Appl. Phys. Lett.* 93:103-113.
- [22]. Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus MS, Kong J (2009) *Nano Lett* 9:30–35.

Synthesis of nanomaterials in a flame

В.Т. Lesbayev^{1,2*}, N.G. Prikhodko^{1,3}, Z. Azizov¹,
В.А. Mansurov⁴, М.К. Atamanov^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, 172, Bogenbay Batyr St., Almaty, Kazakhstan

²al-Farabi Kazakh national university, al-Farabi ave 71, Almaty, Kazakhstan

³G. Daukeev AUES University, Baitursynuli 126/1, Almaty, Kazakhstan

⁴Abai Kazakh national pedagogical university, Dostyk ave 13, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

The article presents the results of experimental studies on the synthesis of fullerenes, nickel oxide nanoparticles and graphenes in a flame, which were carried out at the Institute of Combustion Problems. The article presents the conditions for the synthesis of C₆₀ fullerenes in a pre-mixed benzene-oxygen flame with the application of an electric field and a pressure of 40 Torr. The maximum yield of C₆₀ fullerenes up to 15% was found when a glow discharge was applied to the flame using a ring-plane interelectrode system. The conditions for the synthesis of nickel oxide nanoparticles in a diffusion propane-oxygen counterflow flame have been revealed, and it has been established that by varying the treatment time of the nichrome wire from 5 s to 2 min, it is possible to control the size of the resulting nickel oxide nanoparticles from 70 to 700 nanometers, while the subsequent flame treatment is more than 2 min does not lead to appreciable changes in size. The conditions for the synthesis of graphenes in a coaxial flame have been determined, and it has been established that by organizing coaxial combustion, by changing the types of fuels, it is possible to achieve conditions for obtaining graphenes with a given number of layers.

Жалында наноматериалдарды синтездеу

Б.Т. Лесбаев^{1,2*}, Н.Г. Приходько^{1,3}, З.М. Азизов¹,
В.А. Мансуров⁴, М.К. Атаманов^{1,2}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

³Алматинский университет энергетики и связи им. Г. Даукеева, ул. Байтурсынулы 126/1, Алматы, Казахстан

⁴Казахский национальный педагогический университет им. Абая, пр. Достык 13, Алматы, Казахстан

АНДАТПА

Мақалада Жану проблемалары институтында жалында фуллерендер, никель оксиді нанобөлшектері мен графендер синтездеу бойынша жүргізілген эксперименттік зерттеулердің нәтижелері кертiлiрген. Мақалада алдын ала араластырылған бензол-оттегі жалынында электр өрісі және 40 Торр қысымда C₆₀ фуллерендер синтезінің шарттары анықталған. Сақиналы жазықтықты электродтар жүйесін қолданана отырып жалынға жарқыраған разрядтың ықплын тигізу арқылы C₆₀ фуллерендерінің максималды шығымын 15%-ке дейін көбейтуге болатыны анықталды. Диффузиялық пропан-оттегі қарсы ағынды жалында никель оксид нанобөлшектерін синтездеу шарттары табылды және нихром сымының өңдеу уақытын 5 секундтан 2 минутқа дейін өзгерту арқылы нанобөлшектердің өлшемін 70-тен 700 нанометрге дейін алуға болатыны анықталды, сонымен бірге жалынмен өңдеу 2 минуттан астам жағдайда нанобөлшектердің өлшемі айтарлықтай өзгерістерге ұшырамайды. Коаксиалды жалындағы графендер синтезінің шарттары анықталып, коаксиалды жанудың ерекше жағдайларын ұйымдастыру және отын түрлерін өзгерту арқылы берілген қабаттар санына ие графендер алу жағдайларына қол жеткізуге болатыны көрсетілді.