

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ПЛАМЕНИ

Жумахан К.¹, Зубайров Н.Б.¹, Лесбаев Б.Т.^{1,2}¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, проспект аль-Фараби 7, Алматы, Казахстан²Институт Проблем Горения, Богенбай Батыра 172, Алматы, Казахстан

*E-mail: kairat_zhumahan@mail.ru

Аннотация

Получение целевых углеродных материалов в процессе сжигания углеводородов является одним из наиболее распространенных методов, используемых в крупносерийном производстве. Тем не менее, несмотря на многочисленные исследования, до сих пор остаются актуальными проблемы, связанные с управлением процессами формирования продуктов горения в пламени, что ограничивает диапазон целевого производства углеродных материалов с заданными свойствами путем сжигания углеводородов. В настоящее время исследования, связанные с зарождением и ростом твердого углеродного продукта в пламени указывают, что их формирование происходит не мгновенно, а через ряд реакций между короткоживущими промежуточными частицами (радикалы, ионы, молекулы и т.д.). Состав, структура и свойства формирующихся конечных продуктов горения в пламени зависят от плотности, от концентрации и от природы образующихся промежуточных частиц. Эти параметры являются индивидуальными для каждого вида топлива в зависимости от его химического состава. В данной работе, плотность концентрация и состав промежуточных частиц в конкретной локальной зоне пламени контролируется организацией альтернативного сжигания топлива. Альтернативное горение - способ организации процесса горения, в которой начальная стадия горения для различных видов топлив происходит в индивидуальном порядке, с дальнейшим объединением пламени на определенной высоте от матрицы горелки. Это условие позволяет регулировать процесс формирования стабилизирующихся продуктов горения, путем подбора топлив и изменения в совмещенной реакционной зоне альтернативного пламени концентрационной плотности и состава промежуточных частиц. Исходя из вышеизложенного, в статье поставлена цель изучения процесса получения наноразмерных частиц оксидов металлов при организации совместного процесса горения пропана и спиртового раствора солей металлов. В работе электронно-микроскопическими исследованиями изучены структура и размерность полученных наноразмерных частиц оксидов железа, никеля и кобальта. Химический состав полученных продуктов изучен энергодисперсионным рентгеновским анализом (EDAX).

Ключевые слова: Синтез, наночастица, пламя, оксид металла, рентгено-флуоресцентный анализ

Введение

В последнее время значительное внимание уделяется наноматериалом с кристаллической структурой. Интерес к этим материалам вызван, как минимум, двумя причинами. Во-первых, уменьшение размера кристаллитов уже является традиционным способом улучшения таких свойств как каталитическая активность, активность в твердофазных реакциях, процессах спекания и т.д. Второй причиной является проявление веществ в нанокристаллическом состоянии особенных свойств не характерных для объемных материалов. В связи с этим синтез и исследование наноматериалом с кристаллической структурой является важным этапом в создании новых технологий

и техники нового поколения. В настоящее время существует множество методов синтеза наноразмерных частиц с кристаллической структурой. В литературе приводится около десятка классификаций этих методов по разным физическим и химическим принципам. Одна из основных классификаций построена по принципу изменения размера частиц в ходе синтеза. Это диспергационные методы, основанные на диспергировании исходных материалов и конденсационные методы, основанные на получении наночастиц из систем, в которых вещества диспергированы на молекулярном (атомном) уровне. Наиболее продуктивной и логичной является классификация методов по агрегатному состоянию исходных веществ:

- газофазные
- жидкофазные
- твердофазные.

Широкий класс наноматериалов с кристаллической структурой представляют нано-

частицы оксидов металлов, которые находят все большее применение из-за наличия антибактериальных и фото - каталитических свойств [1,2,3]. В настоящее время существует огромное количество способов получения наноразмерных частиц, но, несмотря на это разработка новых способов не теряет своей актуальности. Это связано с тем, что успех в использовании наночастиц, в значительной мере будет зависеть от возможностей методов синтеза, это управляемость, масштабируемость и экономичность.

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

- изменяя условия горения можно селективно использовать образующиеся промежуточные продукты горения (радикалы, ионы, осколки молекул и т.д.) в качестве строительного материала для синтезируемых продуктов;
- рост наночастиц в пламени происходит практически мгновенно, и при этом существует возможность создания непрерывного процесса;
- внешнее энергетическое воздействие и введение каталитических добавок в реакционную зону пламени позволяет влиять на процесс формирования наночастиц, на их массовый выход, размеры, структуру и чистоту.

Достаточно полно изучены вопросы, связанные с процессами образования в пламени сажи, фуллеренов и углеродных нанотрубок [4,5]. В последние годы появились работы по разработке методов синтеза наноразмерных частиц оксидов металлов в пламенах [6]. Проводимые исследования показывают, что метод синтеза наночастиц в пламени является не только экономически рентабельным, но и позволяет манипулировать размерами и свойствами частиц на наноуровне. В предлагаемой работе проводятся исследования по разработке метода синтеза наночастиц оксидов металлов в процессах горения углеводородных топлив совместно со этанолом, в которой растворены соли металлов.

Экспериментальная часть

Чтобы разобраться в сущности химико-кинетических процессов, протекающих в пламенах и приводящих к образованию твердых продуктов горения, сведения о химических соединениях в составе газов внутри зоны пламени, представляют собой важную информа-

цию. Отдельные частицы присутствующие в газах пламен классифицируются как молекулы, свободные радикалы, атомы и ионы. Термин молекула относится к многоатомным соединениям, которые сохраняются при обычных температурах и давлениях это H_2O , CO_2 , CO , H_2 и др.

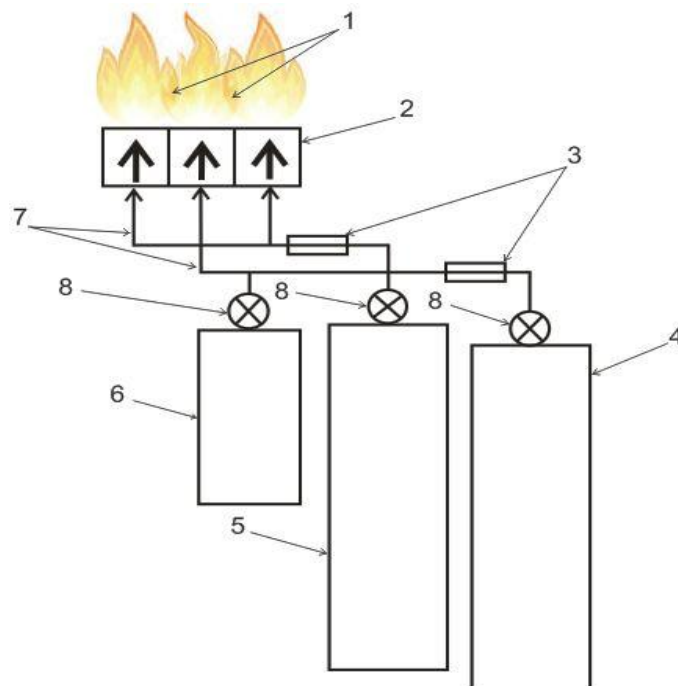
Свободные радикалы характеризуются наличием одного или более неспаренных электронов. Неспаренные электроны означают, что газообразные свободные радикалы неустойчивы или высокореактивны при обычных условиях, поэтому их реакции играют немаловажную роль при формировании стабилизированных продуктов горения. К свободным радикалам относятся CH_3 , OH , C_2H_5 , CH и т.д. К ионам относятся любые соединения несущие в себе заряд. Экспериментальные данные показывают, что молекулы, радикалы, атомы и ионы распределяются в объеме пламени в соотношении $1: 10^{-2} : 10^{-7}$.

В настоящее время исследования, связанные с зарождением и ростом твердых углеродных продуктов в пламенах, показывают, что их формирование происходит не мгновенно, а через последовательность реакций между образующимися короткоживущими промежуточными частицами (радикалы, ионами, осколками молекул и т.д.). Реакции между активными промежуточными частицами приводит к образованию зародыша, при этом именно образовавшийся «зародыш» определяет процесс формирования, свойства и структуру конечного стабилизированного углеродного материала. Состав и строение возникающего в пламени зародыша зависит от концентрационной плотности и природы промежуточных частиц.

Эти параметры индивидуальны для каждого топлива и обусловлены его химическим составом. Альтернативное горение – это способ организации процесса горения двух или нескольких топлив, когда начальная стадия горения для различных топлив протекает индивидуально, с дальнейшим объединением фронта пламен на определенной высоте от матрицы горелки. Это условие позволяет регулировать процесс формирования продуктов горения, путем подбора топлив и изменения в совмещенной реакционной зоне альтернативного пламени концентрационной плотности и состава промежуточных частиц. В целях создания метода горения, обеспечивающего совмещение зон горения различных топлив, бы-

ли спроектирована и создана экспериментальная установка. На рисунке 1 представлено

схематическое изображение установки по получению наночастиц металлов в пламени.



1- пламя, 2- горелка, 3 - расходомеры, 4 – емкость для газа, 5 – емкость газа, 6 – устройство для подачи дополнительных компонентов, 7 – магистрали для подачи топлива и дополнительных компонентов, 8 - краны

Рис 1 - Схематическое изображение установки по получению наночастиц металлов в пламени

Основным узлом установки для совместного горения пропана и спирта с растворенными солями металлов является горелка с чередующимися соплами. Конструкция установки позволяет подавать индивидуально в каждое сопло отдельное топливо. В горелке предусмотрена возможность сдвига сопел относительно друг друга по вертикальной оси, что позволяет регулировать взаиморасположение пламени пропана и спирта и тем самым изменять концентрационную плотность и состав промежуточных частиц в совмещенной зоне пламен. Система подачи топлива в среднее сопло, оснащена устройством для аэрозольного введения солевого раствора в спирте.

Основная идея метода синтеза наночастиц оксидов металлов состоит в восстановлении за счет углерода образующегося при горении топлива наночастиц металлов из растворенных солей металлов в спирте, которая в виде аэрозоля горит как индивидуальное топливо внутри богатого топливом пропан-кислородного пламени. Образовавшиеся наночастицы металлов, ввиду своей активности, окисляясь остаточным кислородом, переходят в оксиды металлов.

На рисунке 2 показана фотография горелки в работе.

Для приготовления спиртовых растворов с солями металлов были использованы следующие соли – FeCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Соотношение C/O в пропан-кислородном пламени варьировалось в пределах 0,9-1,1. Образцы смесей полученной сажи с наночастицами оксидов металлов собиралось, и готовилась для исследования физико-химическими методами.

Результаты и обсуждение

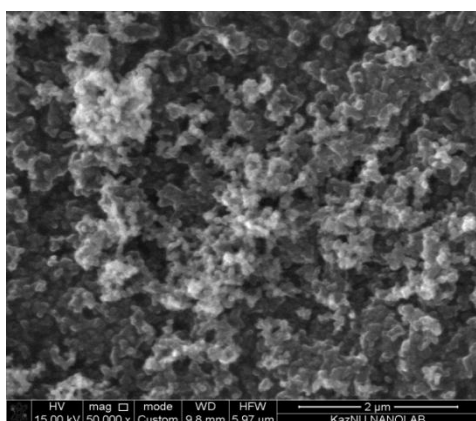
Сканирующая электронная микроскопия была основным методом исследования структурных особенностей полученных образцов, с помощью, которой также осуществлялся элементный анализ на основе системы энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX). Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Quanta 3D 200i (FEI) в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби. На рисунке 3 приведены электронно-микроскопические снимки образцов.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что в образцах присутствуют частицы определенной формы, которые можно отнести к частицам оксидов металлов. Морфология полученных образцов изменяется от вида применяемой соли металлов. На ри-

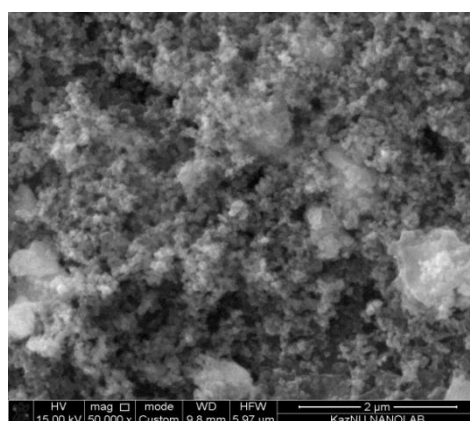
сунке 3а и 3б приведены электронно-микроскопические снимки образцов полученных при совместном горении соли FeCl_2 с концентрацией в этаноле соответственно 0,08 мол/л и 0,16 мол/л.



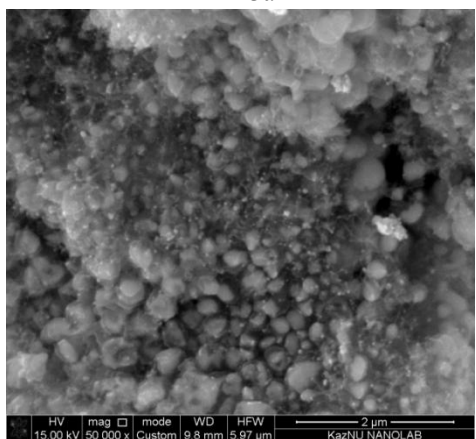
Рис 2 – Фотография горелки для получения наночастиц оксидов металлов



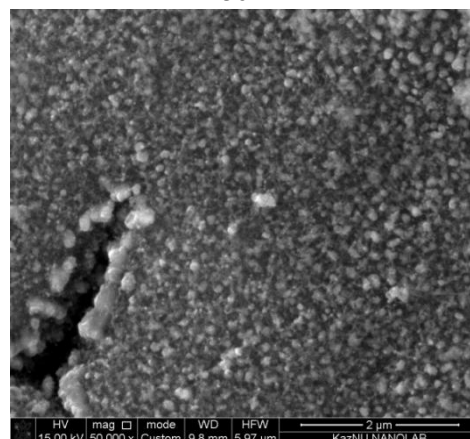
3а



3б



3в



3г

Рис 3 – Электронно-микроскопические снимки образцов сажи содержащих наночастицы оксидов металлов

Электронно-микрокопические исследования показывают, что при более высокой концентрации соли в этаноле образуются наночастицы оксидов железа с большим разбросом по размерам. В этих образцах наблюдаются частицы оксида железа микронных размеров неправильной формы. Снижение концентрации соли FeCl_2 до 0,08 мол/л приводит к образованию наночастиц оксидов металлов с упорядоченной структурой с небольшим разбросом по размерам со средней величиной до 300 нм.

Проведенные исследования показывают явное влияние концентрации соли в этаноле на процесс формирования оксидов железа. Повышенная концентрация соли в этаноле приводит к процессу агломерации частиц оксидов железа. При снижении концентрации соли железа в этаноле агломерация частиц оксидов железа отсутствует, в основном формируются отдельные частицы с разбросом размеров от 50 до 300 нм.

На рисунке 3в показан электронно-микрокопический снимок образца получен-

ного при совместном горении пропана и раствора этанола с солью никеля с концентрацией 1 грамм на 250 мл. Электронно-микрокопические исследования показывают, что совместное горение пропана и раствора этанола с солью никеля приводит к образованию оксидов никеля округлой формы с разбросом по размерам 50-300 нанометров. На рисунке 3г приведен электронно-микрокопический снимок образца полученного при горении пропана и раствора этанола с солями кобальта при концентрации 1 грамм на 250 мл спирта. Анализ показывает, что при совместном горении пропана и раствора этанола с солями кобальта происходит образование исключительно наноразмерных оксидов кобальта и при этом полностью отсутствует процесс агломерации частиц.

Ниже рисунке 4 приведен результат энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX) образца полученного при совместном горении пропана и раствора соли FeCl_2 в этаноле при концентрации 2 грамм на 250 мл спирта.

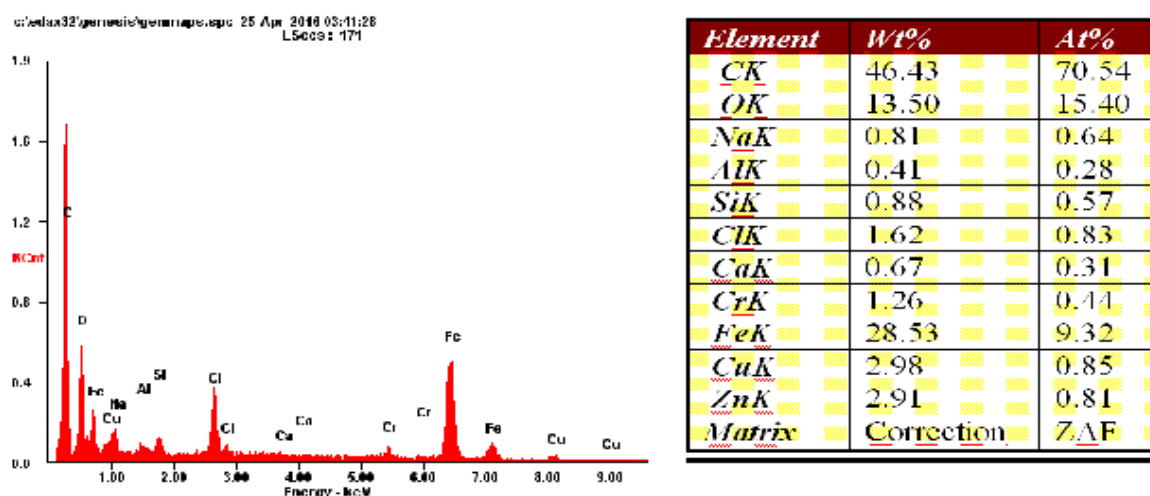


Рис 4 – Элементный анализ образца полученного при совместном горении соли FeCl_2 в этаноле при концентрации 2 гр на 250мл и пропана

Результаты анализа показывают присутствие в образцах, полученных при горении пропана с раствором FeCl_2 в этаноле при концентрации 1 гр на 250 мл спирта присутствует углерод 46%, кислород 13%, и железо 28%. Содержание остальных элементов до 3% объясняется различными причинами. В частности присутствие меди и цинка объясняется тем, что сажа собиралось на поверхности сетки сплетенной из сплава меди и цинка. Остальные

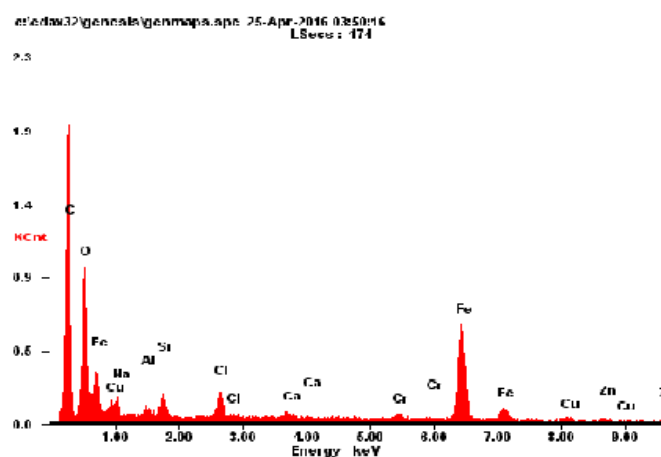
элементы присутствуют в составе соли металла, в пропане и кислороде, т. к применялись не особо чистые газы.

На следующем рисунке 5 приведены результаты анализа образца полученного при горении пропана со спиртовым раствором FeCl_2 при концентрации 3 гр на 250 мл спирта.

Результаты анализа показывают, что повышение концентрации соли FeCl_2 в спирте

приводит к небольшому увеличению содержания углерода 49%, кислород 10%, и железо 29%. Содержание остальных элементов осталось на прежнем уровне. Небольшое повышение

содержания углерода и железа в образцах можно объяснить общим изменением механизмов горения с повышением концентрации соли в горящем спирте.

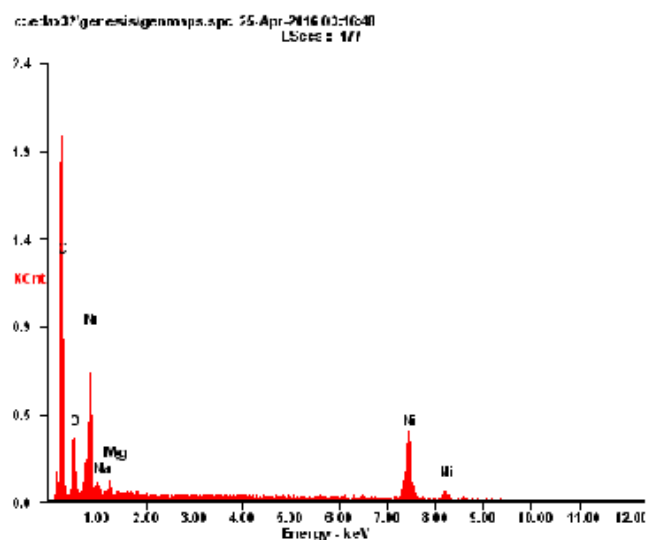


Element	Wt%	At%
CK	49.40	74.02
OK	10.14	11.41
NaK	1.41	1.11
AlK	0.35	0.23
SiK	0.73	0.47
ClK	3.21	1.63
CaK	0.24	0.11
CrK	1.51	0.52
FeK	29.51	9.51
CuK	3.50	0.99
Matrix	Correction	ZAF

Рис 5 – Элементный анализ образца полученного при совместном горении соли FeCl_2 в этаноле при концентрации 3 гр на 250 мл и пропана

На следующем рисунке 6 показан результат химического анализа образцов полученных при совместном горении пропана и спиртового раствора с солью никеля. Результаты химического анализа показывают содержание углерода 60%, содержание никеля 36% и

содержания кислорода 6%. Магний и натрий присутствует в небольших количествах, их присутствие в образцах объясняется наличием в используемых топливах. Проведенные исследования элементного анализа образцов показывает присутствие оксидов металлов.



Element	Wt%	At%
CK	56.99	82.13
OK	6.08	6.58
NaK	0.52	0.39
MgK	0.40	0.29
NiK	36.00	10.61
Matrix	Correction	ZAF

Рис 6 – Элементный анализ образца полученного при совместном горении соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при концентрации 2 гр на 250мл и пропана

Также проведенные исследования показали возможность синтеза наноразмерных час-

тиц оксидов металлов при совместном горении пропана и солевого раствора спирта.

Заключение

Таким образом, было изучен механизм формирования наноразмерных частиц оксидов железа и никеля при совместном горении пропана и раствора этанола с солями соответствующих металлов. С помощью электронно-микроскопических исследований изучена морфология и размерность формирующихся наноразмерных частиц оксидов железа, никеля и кобальта. Показано, что меняя концентрационную плотность и природу соли в этаноле можно изменять размеры и форму формирующихся частиц оксидов металлов. Размеры формирующихся частиц изменяются в диапазоне 50-500 нм. Повышенная концентрация соли в этаноле приводит к повышению процесса агломерации формирующихся частиц оксидов металлов. При горении соли железа формируются в основном наноразмерные частицы неправильной формы. При горении солей никеля и кобальта преимущественно формируются наноразмерные частицы оксидов никеля и кобальта сферической формы.

Проведенные исследования показали возможность синтеза наноразмерных частиц оксидов металлов при совместном горении пропана и солей металлов растворенных в этаноле за счет восстановления металлических

частиц из солей металлов сажевым углеродом образующимся в процессе горения.

Литература

1. Serpone N., Dondi D., Albini A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. // *Inorg. Chim. Acta*. 2007. V. 360. P. 794–802.
2. <http://www.tga.gov.au/npmads/sunscreen-zotd.htm#pdf>
3. Kahru A., Dubourguier H.C., Blinova I., Ivask A., Kasemets K. Biotests and Biosensors for Ecotoxicology of Metal Oxide Nanoparticles: A Minireview. // *Sensors*. 2008. V. 8 P. 5153–5170.
4. Мансуров З.А. Образование сажи полициклических ароматических углеводородов, фуллеренов и углеродных нанотрубок при горении углеводорода // *Инженерно физический журнал*. Том 84 – Минск, 2011. – С. 116-149.
5. I.A. Kuznetsov, M.J. Greenfield, Y.U. Mehta, W. Merchan-Merchan, G. Salkar, A.V. Saveliev, Increasing the solar cell power output by coating with transition metal-oxide nanorods// *Applied Energy* 88 (2011) 4218–4221.
6. Sahm T. et al. Flame spray synthesis of tin dioxide nanoparticles for gas sensing // *Sensors and actuators B: Chemical*. – 2004. – Т. 98. – №. 2. – С. 148-153.

PREPARATION OF NANOPARTICLES OF METAL OXIDES IN THE FLAME.

Kayrat Zhumakhan¹, Zubayrov Nursultan¹, Bakhytzhan T. Lesbayev^{1,2}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty 050040, Kazakhstan

² Institute of Combustion Problems, 172, Bogenbai Batyr St., Almaty, Kazakhstan

*E-mail: kairat_zhumahan@mail.ru

Abstract

Preparation of the final carbon material in the process of combustion of hydrocarbons is one of the most common methods used in large-scale production. However, despite numerous studies, still remain the topical problems associated with the process monitoring of combustion products formation in flame that limits the range of target production of carbon materials with desired properties by burning of hydrocarbons. Currently, investigations related to the nucleation and growth of solid carbon product in flame indicates that their formation occurs not immediately, but after reaction sequence between short-lived intermediate particles (radicals, ions, molecules, etc.). The composition, structure and properties of forming final combustion products in flame depends on the density, concentration and the nature of resulting intermediate particles. These parameters are specific for each fuel type depending on its chemical composition. In this paper, the density, concentration and composition of intermediate particles in particular local zone of flame has been controlled by alternative management of fuel combustion. Alternation combustion – is the way for organization of combustion process, where the initial stage of combustion for various fuel types is occurred individually, with further integration of flame at a certain height from matrix of burner. This condition allows to regulate the formation of stabilizing combustion products by selecting of fuels and alteration in combined reaction zone of alternation flame of concentration density and composition of the intermediate particles. Based on the above, the article represents the purpose of formation of metal oxide nanoparticles during organization of

joint organization of propane combustion and alcohol solution of metal salts. With the help of electron-microscopic studies the structure and dimension of obtained nanosized particles of iron oxide, nickel and cobalt was investigated. The chemical composition of obtained was investigated by energy dispersive X-ray analysis (EDAX).

Keywords: synthesis, nanoparticle, flame, metal oxide, x-ray fluorescence analysis

НАНОӨЛШЕМДІ ОКСИДТЕРДІ ЖАЛЫНДА АЛУ.

Жұмахан К.¹, Зубайров Н.Б.¹, Лесбаев Б.Т.^{1,2}.

¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғылы 7, Алматы, Қазақстан

² Жану маселелері жөндегі институты, Бөгенбай Батыр көшесі 172, Алматы, Қазақстан

*E-mail: kairat_zhumahan@mail.ru

Аннотация

Көмірсутектерді жағу үрдісінде мақсатты көміртекті материалдарға ие болу үлкен сериялық өндірісте пайдаланылатын әлдеқайда кең таратылған материалдардың бірі болып табылады. Соған қарамастан, көптеген зерттеулерге қарамастан, оттағы жану материалдарының қалыптасуы үрдістерін басқаруға байланысты мәселелер әлі күнге дейін өзекті болып қала береді, ол көмірсутектерді жағу жолдарының тапсырылған қасиеттерімен көміртекті материалдардың мақсатты өндірісінің ауқымын шектейді. Қазіргі уақытта оттағы қатты көміртекті өнімнің туындауымен және өсуімен байланысты зерттеулер олардың қалыптасуының кенеттен емес, қысқа тұрақтайтын аралық бөлшектердің арасындағы бірқатар реакциялар арқылы орын алатынын білдіреді (радикалдар, иондар, молекулалар және т.б.). Оттағы жанудың соңғы өнімдерінің құрамы, құрылымы және қасиеттері қалыптасатын аралық бөлшектердің тығыздығына, құрамына және табиғатына тәуелді. Бұл параметрлер жанармайдың әрбір түрі үшін оның химиялық құрамына тәуелді түрде жеке болып табылады. Бұл жұмыста оттың нақты жергілікті аймағындағы аралық бөлшектердің құрамы мен концентрациялық тығыздығы жанармайды баламалы жағу ұйымымен бақыланады. Баламалы жану – жану үрдісін ұйымдастыру әдісі, онда жанармайдың түрлі түрлеріне арналған жанудың бастапқы деңгейі оттық матрицасынан белгілі бір биіктікте оттың ары қарай бірігуімен жеке тәртіпте іске асырылады. Бұл шарт жанармай жинақтау және баламалы оттың аралас реакциялық аймағындағы аралық бөлшектердің концентрациялық тығыздығы мен құрамын өзгерту жолымен жанудың тұрақтандырылушы өнімдерінің қалыптасуы үрдісін реттемелеуге мүмкіндік береді. Жоғарыда аталғанға орай, мақалада метал тұздарының спирт ерітіндісі мен пропанның жануының өзара үрдісін ұйымдастыру барысында метал оксидтерінің нанокөлемді бөлшектеріне қол жеткізу үрдісін зерттеудің мақсаты қойылған. Жұмыста электрондық-микроскопиялық зерттеулердің көмегімен темір, никель және кобальт оксидтерінің алынған нанокөлемді бөлшектерінің құрылымы мен көлемділігі зерттелді. Алынған өнімдердің химиялық құрамы энергодисперсиялық рентген талдамасымен (EDAX) зерттелді.

Түйінді сөздер: Синтез, наноөлшемдер, жалын, металл оксиді, рентген-флуоресценция талдау