

Скринінгова оцінка методом дериватографії вмісту нанорозмірних сферичних карбонових кластерів в продуктах високочастотного електророзрядного синтезу з газової сировини

Я.О. Березницький, В.С. Пилявський, Є.В. Полункін, Є.В. Шелудько

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ-94, вул. Мурманська 1; тел.:(044) 559-71-81

Методом електророзрядного високочастотного синтезу напрацьована партія карбонових нанокластерів. Проведено фракціонування сфероїдальних багатошарових наноматеріалів екстракцією розчинниками. Методами ІЧ-спектроскопії, атомно-силової мікроскопії та дериватографії проаналізовано виділену фракцію наноматеріалу та встановлено, що вміст нанорозмірної фракції (5–30 нм) карбонових кластерів в продукті синтезу складає близько 40 %; взаємодія фракціонованого карбонового наноматеріалу з киснем повітря відбувається раніш, ніж аналогічна взаємодія синтезованого сумішевого порошку; обґрунтовано, що наявність карбонових нанокластерів в моторних паливах не призводить до відкладень цього матеріалу на деталях двигунів.

Синтез нових форм карбонових наноматеріалів та дослідження можливостей застосування їх у різних галузях науки і техніки є актуальним напрямком роботи багатьох наукових колективів світу [1–5].

Процеси отримання будь-яких ультрадисперсних матеріалів пов'язані з великими матеріальними витратами. Тому винятковий інтерес мають ті напрямки використання нанорозмірних матеріалів, в яких для досягнення значимих результатів (макроефектів) достатньо мінімальних доз нанокластерів.

Дослідження можливостей керування процесами окиснення полярних та неполярних компонентів рідких моторних палив молекулярним киснем за допомогою введення в рідину мінімальних доз (менше 0,01 % мас.) нанорозмірних частинок проводили з використанням синтезованих у відділі карбонових наночастинок сфероїдальної багатошарової будови.

Для ретельних лабораторних, а також коректних стендових і моторних досліджень впливу карбонових багатосферичних нанокластерів на експлуатаційні властивості моторних рідких палив було синтезовано в ідентичних умовах збільшену партію таких наноматеріалів (у кількості 0,2 кг). Ця кількість продукту достатня для поліпшення експлуатаційних характеристик більше ніж 100 т бензину або дизельного палива.

Наноматеріал у вигляді багатошарових сфероїдальних карбонових кластерів – оніонів (CNOs) було напрацьовано нами високочастотним розрядно-імпульсним синтезом на створеній установці (фото та принципова схема наведені на рис. 1) з використанням електродів з вольфраму та карбону.

Електророзрядний синтез карбонових нанокластерів проводили в середовищі пропан-бутану при атмо-

ферному або незначно підвищеному тиску в такому діапазоні параметрів: імпульсна напруга на виході генератора 6–10 кВ; частота слідування імпульсів вихідної напруги від 1 до 100 кГц.

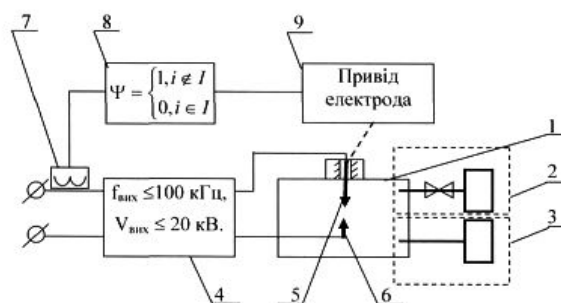


Рис. 1. Загальний вигляд та принципова схема установки для високочастотного електророзрядного синтезу нанокарбонових матеріалів з газової сировини: 1 – реактор; 2, 3 – системи підведення реагентів (вуглеводневих газів); 4 – високочастотне джерело змінного струму високої частоти; 5 і 6 – електроди; 7 і 8 – прилади для регулювання напруги та частоти струму; 9 – привід зближення електродів

Стадії виділення наноіонів з продукту синтезу та підготовки зразків для аналізу і використання в складі палив

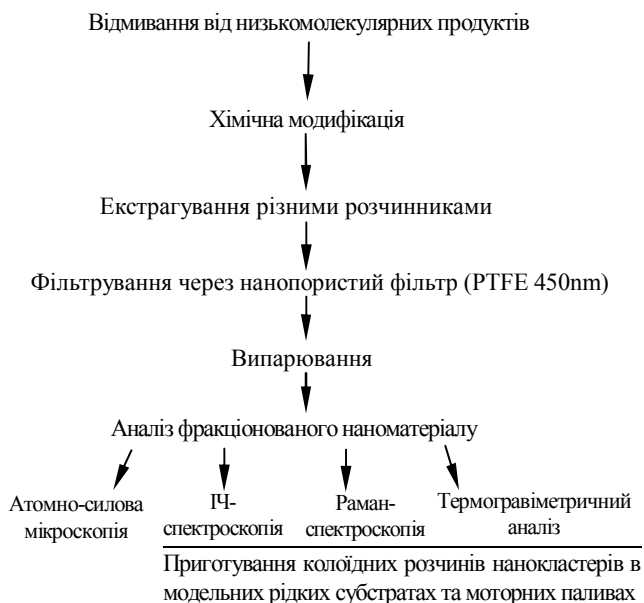


Рис. 2. Стадії виділення карбонових нанокластерів для аналізу та досліджень їхнього впливу на експлуатаційні властивості моторних палив

В результаті синтезу було отримано порошок вуглецьвмісного матеріалу чорного кольору (сажа). Вихід цього продукту складав 50 % від маси газової сировини. Продуктивність створеної установки досягала 8 грамів продукту за годину.

Виділення та фракціонування за розмірами наночастинок сфероїдальних карбонових кластерів проводили шляхом екстрагування їх з отриманого продукту різними розчинниками (етанол, толуол, N-метилпірролідон, хлорбензол та ін.).

Загальна схема виділення цільового наноматеріалу – карбонових іонів з твердої вуглецевої суміші, яка є продуктом електродугового синтезу з газової сировини, наведена на рис. 2.

Хімічну модифікацію поверхні отриманих вуглецевих нанокластерів (бромовання) проводили при кімнатній температурі (20 °C) в надлишку рідкого броду. Після цього відганяли залишковий бром, осад розчиняли в етанолі та відфільтровували. За результатами хімічного аналізу вміст броду в синтезованому продукті становив від 24,5 до 55 % мас. в залежності від умов синтезу.

Фторовані вуглецеві нанокластери було отримано нами вперше високочастотним газоразрядним методом з використанням у якості вихідної сировини фреона (тетрафторетан $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$). Утворення хімічного зв'язку фтору з вуглецевим скелетом нанокластерів було підтверджено результатами ІЧ-спектроскопії за наявністю характеристичної інтенсивної смуги поглинання при 1160 cm^{-1} , яка характерна для валентних ко-

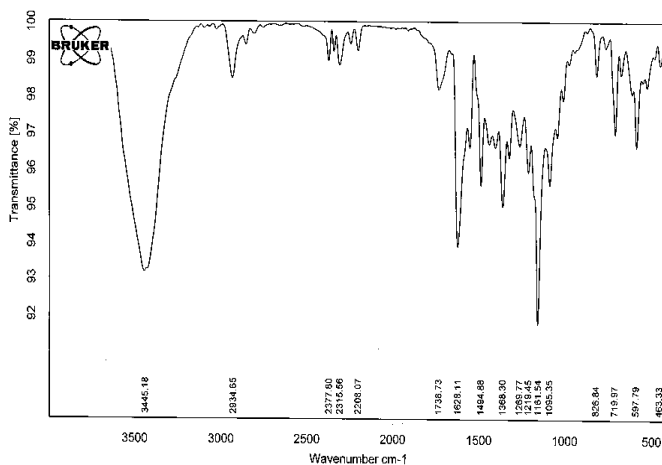


Рис. 3. ІЧ-спектр зразку фторованих сфероїдальних карбонових іонів

ливань зв'язку C–F (рис. 3) [6, 7].

Розміри та топографію окремих наночастинок, а також особливості асоціації їх у великі агрегати вивчали методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) на NT-206.

Зображення поверхні вуглецевих структур після випаровування їх із спиртових суспензій були отримані у статичному режимі при швидкості сканування 10 мкм/с у площині X–Y. Результати атомно-силової мікроскопії порошку сумішевого вуглецевого продукту синтезу та виділеної з нього нанорозмірної фракції карбонових кластерів наведено на рис. 4, 5.

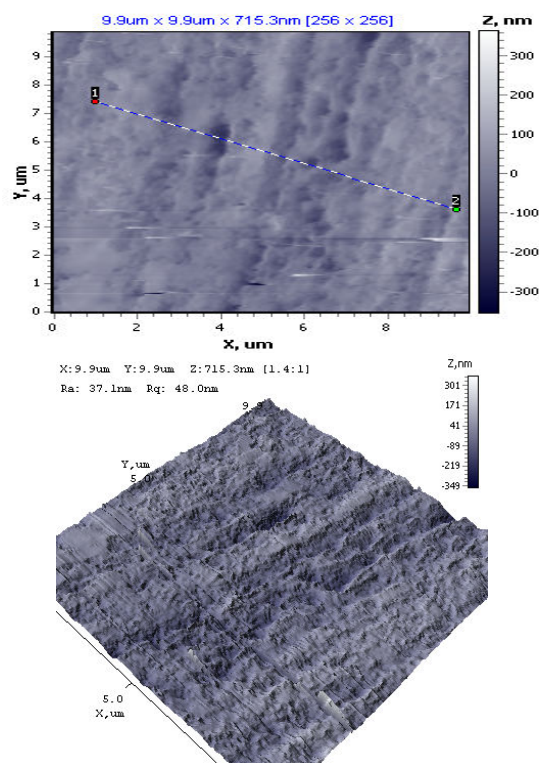


Рис. 4. АСМ-зображення плівки на поверхні скла, яка утворюється з суспензії сумішевого вуглецевого порошку продукту синтезу

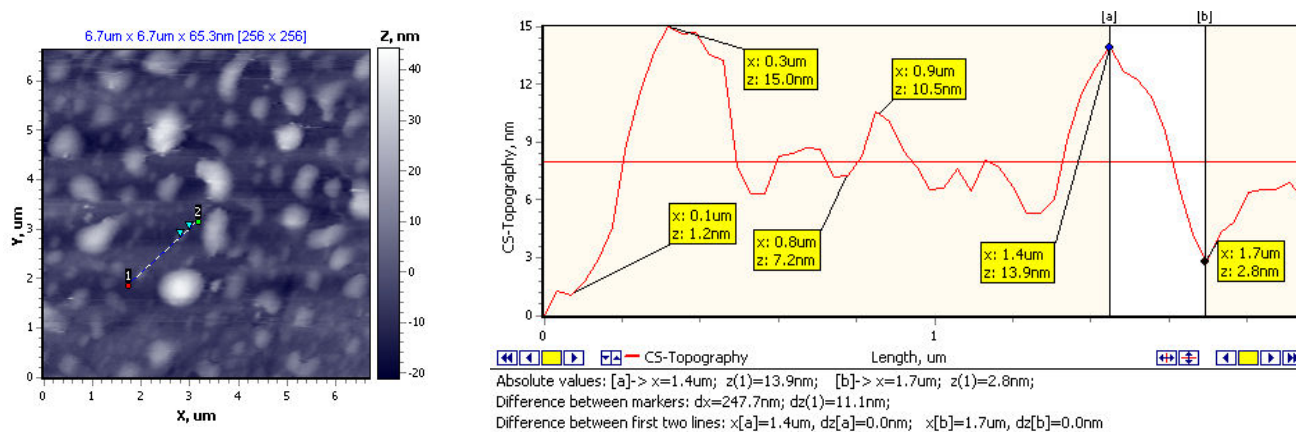


Рис. 5. Топографія та розміри фракціонованих нанокластерів, отриманих методом екстракції етанолом з сумішевого вуглецевого продукту синтезу

Згідно цих результатів при випаровуванні суспензії продукту синтезу на склі спостерігається суцільна плівка, а при випаровуванні екстракту фракціонованого наноматеріалу – окремі наночастинки розмірами від декількох до десятків нанометрів (в переважній більшості 5–30 нм).

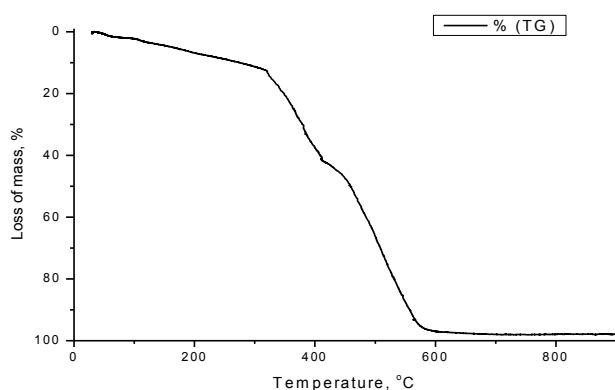
Диференційно-термічний (ДТА) та термогравіметричний (ДТГ) аналізи різних сумішевих сполук є досить простими та відомими методами для скринінгової ідентифікації компонентів складних сумішевих матеріалів, зокрема, мінералів гірських порід, а також визначення складу полімінеральних природних сумішей та їх мономінеральних фракцій [8].

З метою визначення перспективності використання цих методів для експресної оцінки вмісту нанорозмірних сфероїдальних карбоневих кластерів в отриманій нами суміші матеріалу синтезу (сажі) та якості процесу фракціонування (виділення цільового продукту з синтезованого порошку) на даному етапі виконання проекту було проведено порівняльні ДТА та ДТГ аналізи порошків вихідного продукту синтезу (сажі) та екстрагованих з нього розчинниками дрібнодисперсних фракцій.

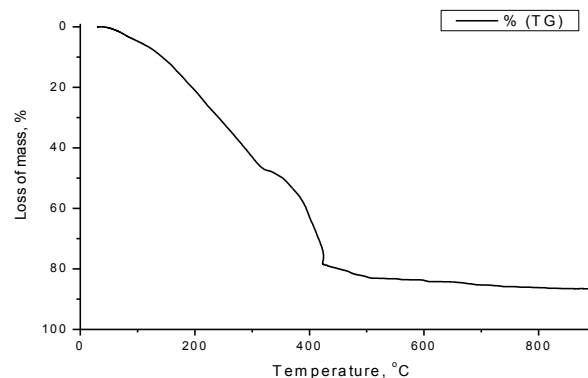
Нагрів зразків проводили на комп'ютерному дериватографі (фірма "МОН", Угорщина) до 1000 °C в атмосфері повітря. Режим нагріву був лінійний зі швидкістю 10 °C за хвилину. Маса зразків складала 50 мг, нагрів проводили у відкритих корундових тиглях циліндричної форми для вільного доступу повітря. У якості еталонного зразка використовували оксид алюмінію. В процесі нагріву фіксували зміну маси зразків (крива ТГ), швидкість зміни маси (крива ДТГ), температури (крива Т), швидкість зміни температури (крива ДТА) в залежності від часу нагріву.

На рис. 5, 6 наведено результати термічних аналізів для зразків: А – синтезованого бромованого карбоненового матеріалу (сажі) і Б – екстрагованої з цього сумішевого порошку етанолом фракції наночастинок (середній розмір яких згідно результатів атомно-силової мікроскопії знаходився в діапазоні від 5 до 30 нм).

Згідно даних (рис. 6) для сумішевого продукту синтезу (крива А), спочатку зі збільшенням температури в діапазоні 20–350 °C спостерігається повільна незначна втрата маси вихідного порошку (до 10 % від початкової маси). Потім в діапазоні температур 350–420 °C

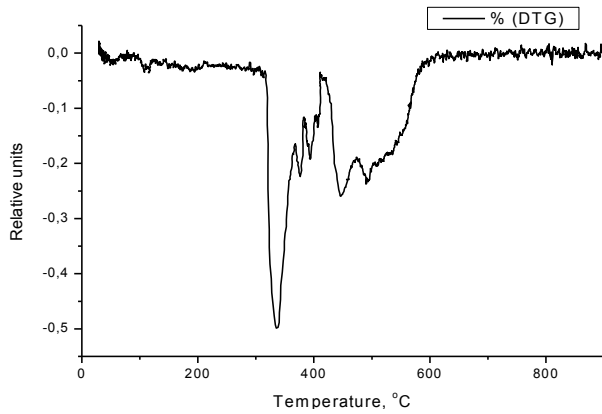


А – сумішевий продукт синтезу (сажа)

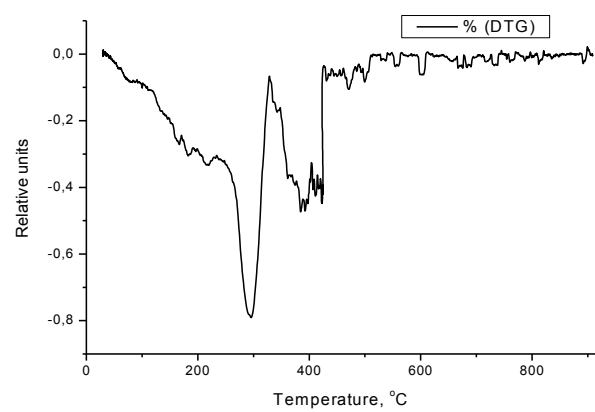


Б – екстрагована етанолом фракція нанокарбоненового матеріалу (оніони)

Рис. 6. Зменшення маси зразків при нагріванні в атмосфері повітря: А – вихідного продукту синтезу, Б – екстрагованої фракції наночастинок



А – сумішевий продукт синтезу (сажа)



Б – екстрагована фракція нанокарбонового матеріалу

Рис. 7. Швидкості зміни маси зразків в залежності від часу нагріву

відбувається більш стрімке зменшення маси зразка (втрата маси досягає 40 %). Друге суттєве падіння маси зразка має місце в температурному інтервалі 450–600 °С. В кінці цього діапазону температур втрата маси досягає 95 % внаслідок окиснення порошку киснем повітря з утворенням газоподібних речовин та випаровуванням їх з тигля.

При нагріванні наночастинок карбонових кластерів екстрагованих етанолом (рис. 6, крива Б) втрата маси відбувається більш інтенсивно та рівномірно в діапазоні температур 20–420 °С і вже при температурі 420 °С досягає 80 % від початкової маси. При подальшому нагріванні в діапазоні температур 420–900 °С маса зразка практично не змінюється, при цьому маса залишку порошку складає близько 20 % від вихідної маси.

Відмінності процесів термоокиснення киснем повітря сумішевого продукту синтезу і відібраної за допомогою екстрагування розчинниками нанорозмірної фракції ще більш помітно на кривих ДТГ та ДТА аналізів (рис. 7, 8).

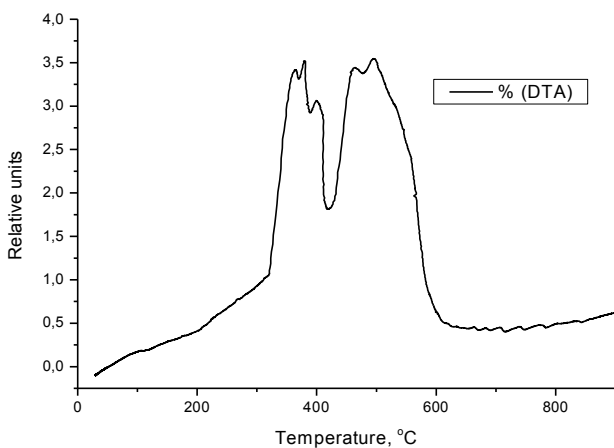
Максимальна швидкість втрати маси на кривій ДТГ для зразка А (сумішевий продукт синтезу) спостеріга-

ється при температурі близько 350 °С, а при подальшому підвищенні температури в діапазоні температур 450–600 °С було зафіксовано другий дуже розтягнутий пік на цій кривій.

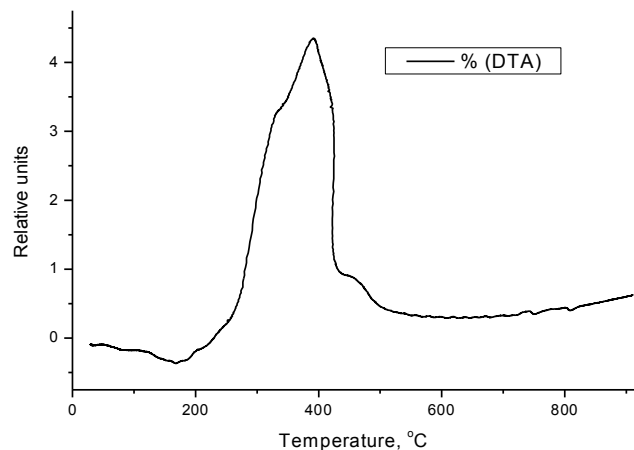
Для зразка Б (наноматеріал, який виділено з сумішевого продукту) екстремальне значення швидкості втрати маси при нагріванні знайдено при менших температурах (близько 300 °С). Другий пік на цій залежності має значно вужчі розміри та, відповідно, спостерігається при менших температурах (350–450 °С).

Взаємодія вуглецю з молекулами кисню відбувається переважно на поверхні порошоків досліджених зразків вуглецевих матеріалів. На процес взаємодії кисню повітря з вуглецем на поверхнях сумішевого порошку та нанорозмірних кластерів впливає нестаціонарність характеру міжфазного теплообміну, внаслідок чого температура на поверхні різних за розмірами частинок (контактуючих з газовою фазою) відрізняється від середньої температури газового середовища [9].

Встановлені нами значні відмінності в термоокисненні киснем повітря сумішевого продукту синтезу та нанорозмірної фракції цього матеріалу обумовлено, на



А – сумішевий продукт синтезу (сажа)



Б – екстрагована фракція наночастинок

Рис. 8. Швидкості зміни температури зразків в залежності від часу нагріву

нашу думку, як дифузійними обмеженнями (блокуванням доступу кисню до внутрішніх шарів), так і затримкою (гальмуванням) нагріву внутрішніх об'ємів в більш масивних зернах сумішевого матеріалу в порівнянні з нагрівом менших за розмірами наночастинок карбонових кластерів. В останніх інтенсивна взаємодія починається раніш (при менших значеннях середньої температури об'ємної газової фази в тиглях).

Найбільш яскраво відмінність процесів термоокиснення киснем повітря сумішевого вуглецевого матеріалу (зразок А) та виділеної з нього нанорозмірної фракції карбонових сфероїдальних кластерів (зразок Б) помітно на кривих ДТА (швидкості зміни температури зразків з часом нагріву), які наведено на рис. 8. На цих залежностях для сумішевого продукту (крива А) спостерігається два окремих розтягнутих екзотермічних піки з наявністю на кожному з крил декількох максимумів. При цьому екстремальне значення першого піку знаходиться при температурі 350 °С, а, відповідно, другого – при 500 °С.

Для фракціонованого наноматеріалу (зразок Б) на аналогічній залежності спостерігається тільки один виразний екзотермічний пік в діапазоні температур 350–450 °С з екстремальним значенням при 400 °С.

На підставі аналізу результатів проведених досліджень та встановлених нами відмінностей процесів термоокиснення сумішевого вуглецевого продукту синтезу і виділеної з нього нанорозмірної фракції карбонових сфероїдальних кластерів можна зробити такі висновки:

- вміст фракції нанокарбонових кластерів в продукті синтезу складає близько 40 %;
- взаємодія карбонового наноматеріалу з киснем відбувається за нижчих температур ніж аналогічна взаємодія основної маси синтезованого порошку сумішевого матеріалу;
- додавання карбонового наноматеріалу в моторні палива не може призвести до збільшення відкладень на деталях двигунів або на каталізаторах допалювання сучасних автомобілів оскільки такі доданки згоряють при температурі, що нижча за робочу температуру газоповітряної суміші в камері згоряння двигунів.

Висновки

1. Отримані нами дані дозволяють визнати методи дериватографії придатними для скринінгової оцінки вмісту нанорозмірних оніонів в сумішевому продукті високочастотного електророзрядного синтезу нанокарбонових матеріалів з газової сировини та для експрес-аналізу якості виділення цільового продукту з синтезованої суміші.

2. Результати цих досліджень дозволяють рекомендувати карбонові багатосфероїдальні нанокластери для використання без негативних наслідків в якості присадок для поліпшення експлуатаційних властивостей рідких моторних палив (бензинів, дизельного, реактивного та ракетного палив тощо).

1. Zhou J., Shen Z., Hou S., *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, 3237–3241.
2. Delgado J.L., Herranz M.A., Marti N.J., *Mater. Chem.*, 2008, (18), 1417–1426.
3. McDonough J.K., Gogotsi Yu., *Carbon Onions: Synth. and Electrochem. Appl. // Interface*, 2013, **2** (3), 61–67.
4. Wepasnick K.A., Smith B.A., Bitter J.L. et al., *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 1003–1014.
5. Zhang Ch., Li J., Liu E. et al., *Carbon*, 2012, **50** (10), 3513–3521.
6. Беллами Л., *Инфракрасные спектры сложных молекул*, Москва, ИЛ, 1963.
7. Кросс А., *Введение в практическую инфракрасную спектроскопию*, Москва, ИЛ, 1961.
8. Маркосян С.М., Маркосян С.М., Анциферова С.А., Тимошенко Л.И., *Современные проблемы науки и образования*, 2014, (3), 32–45.
9. Авдеев К. А., Фролов Ф. С., Фролов С. М., *Химическая физика*, 2006, **25** (11), 17–24.

Надійшла до редакції 17.11.2017

Скрининговая оценка методом дериватографии содержания наноразмерных сферических карбоновых кластеров в продуктах высокочастотного электроразрядного синтеза из газового сырья

Я.А. Березницкий, В.С. Пилявский, Е.В. Полункин, Е.В. Шелудько

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев-94, ул. Мурманская 1; тел.: (044) 559-71-81*

Методом электроразрядного высокочастотного синтеза наработана партия углеродных нанокластеров. Проведено фракционирование сфероидальных многослойных наноматериалов экстракцией растворителями. Методами ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и дериватографии проанализирована выделенная фракция наноматериала и установлено, что содержание наноразмерной фракции (5–30 нм) углеродных кластеров в продукте синтеза составляет около 40 %; взаимодействие фракционированного карбонового наноматериала с кислородом воздуха происходит раньше, чем аналогичное взаимодействие синтезированного смесового порошка; обосновано, что наличие карбоновых нанокластеров в моторных топливах не приводит к отложениям этого материала на деталях двигателей.

Screening evaluation by the method of derivatization of the content of nanosized spherical carbon clusters in products of high-frequency electrodischarge synthesis from gas raw materials

Ya.O. Bereznitsky, V.S. Pylyavsky, Ye.V. Polunkin, Ye.V. Sheludko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., 02660 Kyiv-94, Ukraine, Tel.: (044) -559-71-81*

The method of electrodischarge high-frequency synthesis produced a batch of carbon nanoclusters. The fractionation of spheroidal multilayer nanomaterials by solvent extraction was carried out. With the help of IR spectroscopy, atomic force microscopy and derivatization, the isolated fraction of nanomaterial was analyzed and it was determined that the content of nanosized fraction (5–30 nm) of carbon clusters in the synthesis product is about 40%; the interaction of the fractionated carbon nanomaterial with oxygen in the air occurs earlier than the analogous interaction of the synthesized blend powder; It is substantiated that the presence of carbon nanoclusters in motor fuels does not lead to deposits of this material on engine parts.