

Технические науки:

интеграция науки и практики

Сборник материалов международной научной конференции

Россия, г. Москва, 26-28 ноября 2014 г.

Киров, 2014

УДК 62
ББК 30
Т382

Научный редактор: Ушаков В.Я. – д.т.н., профессор кафедры электрических сетей и электротехники Национального исследовательского Томского политехнического университета, заслуженный деятель науки и техники РФ, действительный член Российской инженерной академии, действительный член академии электротехнических наук РФ, заслуженный инженер России.

Т382 Технические науки: интеграция науки и практики. Сборник материалов международной научной конференции. Россия, г. Москва, 26-28 ноября 2014 г. [Электронный ресурс] / под ред. проф. В.Я. Ушакова. – Электрон. текст. дан. (1 файл 5,2 Мб). – Киров: МЦНИП, 2014. – 134 с. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – ISBN 978-5-00090-045-1. – Загл. с этикетки диска.

Сборник включает в себя материалы международной научной конференции «Технические науки: интеграция науки и практики», состоявшейся в г. Москве, 26-28 ноября 2014 г. Главная цель конференции – развитие содружества ученых и практиков в области технических наук. В работе конференции приняли участие ученые и практики из России, Украины, Сербии. Международная научная конференция проведена при поддержке Издательского дома Международного центра научно-исследовательских проектов.

ISBN 978-5-00090-045-1

Статьи публикуются в авторской редакции. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов

Перепечатка материалов сборника осуществляется по разрешению редакционной коллегии

© МЦНИП, 2014

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОАЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ В КАТАЛИЗАТОРАХ

Исакова В.Г.¹, Исаков В.П.², Лямкин А.И.², Жарикова Н.В.², Афанасьева А.Е.²

¹Россия, Институт физики им. Л.В. Киренского

²Россия, Сибирский федеральный университет

Используемые в настоящей работе детонационные наноалмазы (НА) вследствие очень малого размера частиц и большой удельной поверхности обладают максимальной реакционной способностью среди синтетических алмазов. Поскольку их синтез проводится при высоких давлениях и температурах в условиях взрывной камеры, то они имеют в своем составе специфический набор примесей. Первоначально в шихте содержится не менее 85 % углерода, из которого от 5 до 15 % составляет алмаз.

Главную отличительную особенность наноматериалов определяет увеличенная доля поверхностных атомов характеризующих поверхностные явления – это поверхностная активность, поверхностное натяжение, капиллярные явления, смачивание, адсорбция, адгезия и др.

Настоящая работа посвящена характеристике каталитических явлений в системах с углеродом. Первой и самой сильной химической связью, которая определяет строение и форму молекулы, является ковалентная связь, характеризующаяся строгой направленностью и определенной длиной, которая зависит от типа связи (одинарная, двойная, тройная и т. п.). Другие типы связей определяют вторичную структуру молекулы, ее форму.

Синтетические нанокристаллы алмаза имеют размеры от 4 до 8 нм, при этом они имеют достаточно большое значение отношения площади поверхности к объему. Это означает, что нанокристаллы алмаза являются более активными в химических реакциях, чем другие углеродные структуры. Кроме того, они достаточно просты в производстве.

При поиске подходящего катализатора для конкретного химического процесса учитывается все – размеры молекул, их энергия, ориентация в пространстве, доступность, возможный экономический эффект и много других факторов.

Многие катализаторы перед использованием подвергают специальной обработке – активации, во время которой происходит образование активного вещества (например, металла в высокодисперсном состоянии) и формирование пористой структуры. С целью стабилизации высокодисперсного состояния или экономии активного вещества например, платину распределяют на поверхности носителя.

С точки зрения квантовых размерных эффектов, наибольшая каталитическая активность у малых частиц должна наблюдаться, когда расстояния между энергетическими уровнями электронов близко к тепловой энергии kT , где k - константа Больцмана, T - абсолютная температура. Это позволяет оценить размер частицы, при котором каталитические свойства наноматериалов выражены наиболее сильно. Для металлов энергия Ферми составляет около 10 эВ, при температуре 300 К величина энергии Ферми $\sim 0,025$ эВ. Поэтому при четырехстах атомов углерода в частице наноалмаза, (что соответствует диаметру частицы 2 нм), имеется максимум каталитической активности наночастиц.

Национальные программы по развитию нанотехнологии приняты в самых развитых странах мира (США, Японии, Европейских странах) [1]. В перспективе возможно проектирование и создание принципиально новых наноразмерных механизмов, построение устройств на основе квантовых эффектов. Так в литературе широко обсуждается возможность создания наносборщиков, способных по атомам собирать необходимые материалы или устройства [2].

Сравнительно новый класс химических соединений в наносостоянии – фуллеренолы, или полигидроксилированные фуллерены обладают антиоксидантной активностью, нетоксичны и из – за своих свойств могут быть использованы в качестве катализаторов, компонентов композиционных биоматериалов, в составе антибактериальных, противогрибковых и противовирусных средств, а также в водорастворимых охлаждающих и антифрикционных смазках [3,4].

Основные результаты работы получены на частицах НА взрывного синтеза, имеют сложную структуру, как показано на Рис. 1, ядро (~ 4 нм) из классического кубического алмаза и оболочку вокруг ядра из переходных рентгеноаморфных структур углерода толщиной 0,4 - 1 нм. Поверхностный слой, включающий кроме атомов углерода гетероатомы, насыщен широким спектром разнообразных, преимущественно кислородосодержащих функциональных групп. Типовыми гетероатомами являются кислород, азот, сера, фосфор и галогены (хлор, бром, йод) для некоторых партий наноалмазов).

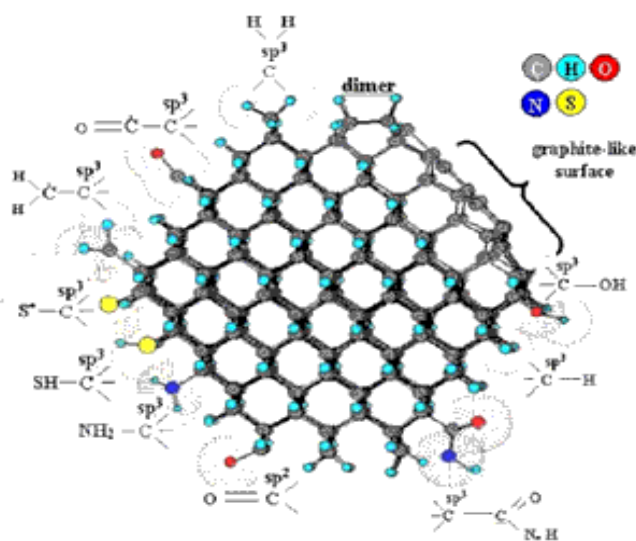


Рисунок 1. Схематическое изображение наноалмазной частицы с различными поверхностными группами. Представлено О. Шендеровой (США) [5].

Нам удалось разработать технологию покрытий наноалмазными пленками, например, стеклянных подложек из геля наноалмазного порошка в воде. На

рис. 2 приведены электронные изображения поверхности алмазной пленки на стеклянной подложке: а) трехмерное; б) вид сверху.

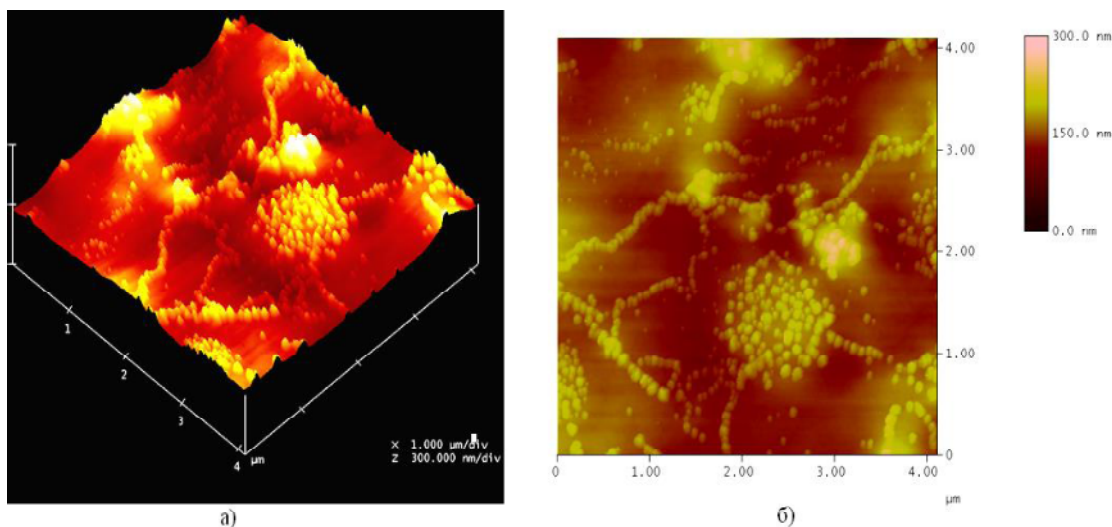


Рисунок 2. Наноалмазная пленка на стеклянной подложке

Для изучения процессов образования НА пленок наноалмазную суспензию обрабатывали диспергатором, поскольку при длительном хранении порошок наноалмаза коагулирует. Дезинтеграцию проводили на ультразвуковом приборе УЗДН–1 с рабочими частотами 22 кГц и 44 кГц, или на кавитаторе (вращающийся клин с частотой 10 - 20 тысяч об/мин.).

Исследовался процесс коагуляции наноматериалов при длительном хранении, происходящий из-за их высокой поверхностной энергии. При этом в неравновесных условиях возникают неравновесные структуры, не точно воспроизводимые от процесса к процессу, а значительно более сложные морфологически. Результат коагуляции наночастиц алмаза показан на рис. 3.

Заметно, что частицы НА коагулируют в достаточно крупные образования. По всей видимости, это происходит за счет кулоновских сил. Достаточно очевидно, что наноалмазный кластер, в котором число поверхностных атомов сопоставимо с числом объемных, не может существовать изолированно. Ненасыщенные поверхностные связи приведут к агрегации наноалмазов, особенно при длительном хранении.

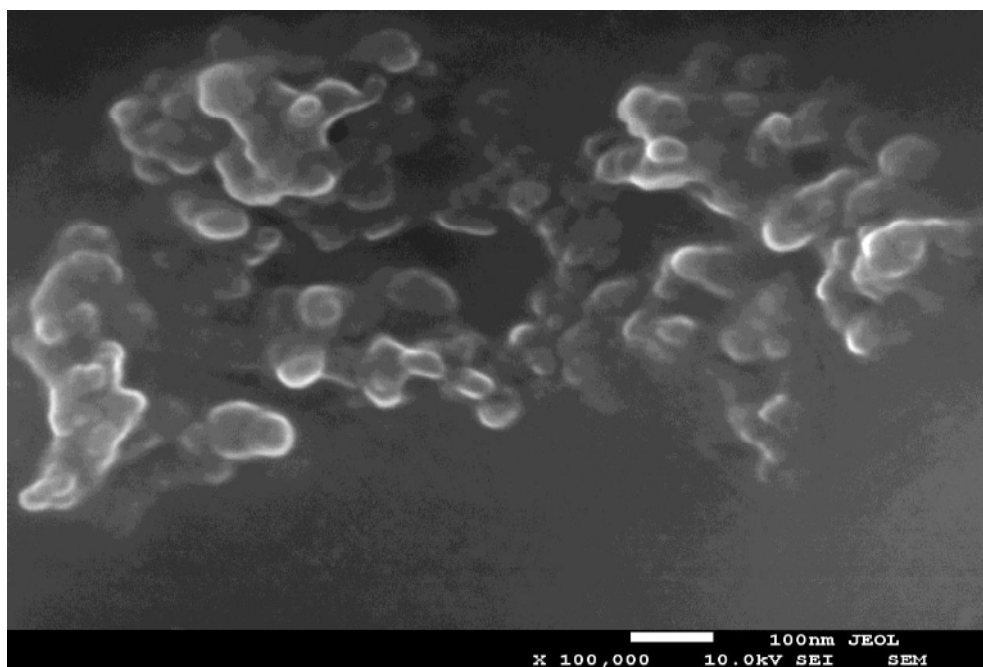


Рисунок 3. Электронное трехмерное изображение скоагулированных НА частиц после годового хранения

Электронная микроскопия показала что, частицы наноалмаза агрегируют. Первичные частицы, объединяющие около 1000 атомов и имеющие размеры около 5 нанометров, в свою очередь, объединяются в более крупные агрегаты. Можно заметить, что рыхлость агрегатов по мере их укрупнения растет [6]. Анализ распределения частиц по размерам проводился с помощью дисковой центрифуги CPS 24000. На рис. 4. представлено распределение наноалмазов по размерам после обработки их кавитатором и излучением лазера в течение минуты. Здесь а) - исходный образец без обработки. Максимум размеров частиц 470 нм; б) - после минутной обработки излучением лазера «Tsunami» (Параметры излучения: $\lambda = 800\text{нм}$, $P = 850\text{ мВт}$, $f = 80\text{ МГц}$, $\tau = 40\text{-}100\text{ фс}$). Максимум размера частиц в этом случае 74 нм; в) - после кавитационной обработки. Максимум размера частиц 47 нм. На рис. 5. показано распределение наноалмазных частиц после 4 часовой обработки лазером «Tsunami» с размером частиц (5-12) нм.

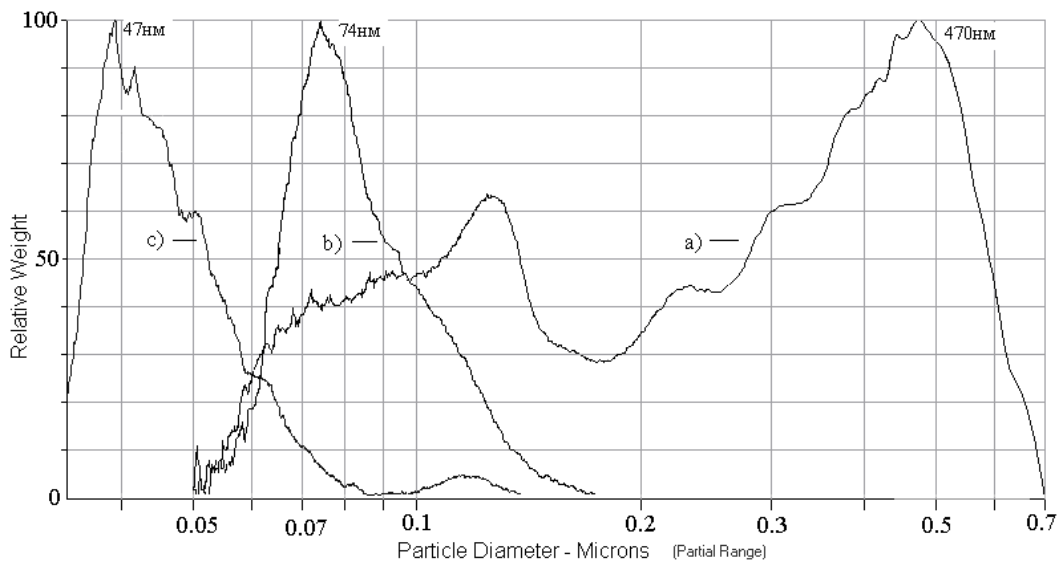


Рисунок 4. Относительное распределение количества частиц наноалмазов по размерам

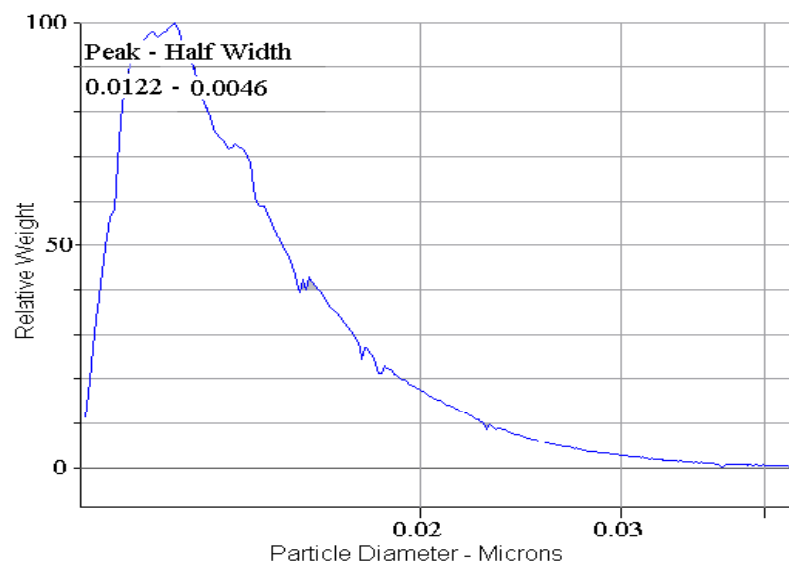


Рисунок 5. Распределение НА частиц после 240 минутной обработки лазером Tsunami

Большие перспективы катализа наночастицами связаны с двумя обстоятельствами. Во-первых, при уменьшении размера частиц все большая доля атомов оказывается на поверхности, и все меньшая – в объеме, поэтому катализатор, состоящий из наночастиц, обладает большой удельной поверхностью (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) и может быть очень

активным в гетерогенных реакциях. Во-вторых, существует размерный эффект: многие свойства наночастиц зависят от их размера, поэтому изменяя размер, можно управлять активностью нанокатализатора. Так, например, в работе проф. Романовского был доказан размерный эффект для окисления метанола на смешанном оксиде лантана и кобальта LaCoO_3 . При уменьшении частиц катализатора до нанометровых размеров наблюдалось резкое увеличение скорости реакции. Размерный эффект в нанокатализе может быть положительным, отрицательным или нулевым.

Впервые каталитические свойства наночастиц были обнаружены в середине 1990-х годов. Оказалось, что нанокластеры золота, содержащие от 8 до 20 атомов, катализируют окисление угарного газа кислородом при низких температурах, вплоть до -70°C . В этих условиях обычное золото не проявляет никакой активности. При уменьшении размера частиц до 5 нм и ниже меняется кристаллическая структура металла и появляется каталитический эффект. Аналогичная картина наблюдается и для других благородных металлов – платины, родия, палладия.

Сами по себе нанокластеры – еще не катализаторы. Для производства катализаторов наночастицы металлов нужно приготовить либо в виде коллоидных растворов, либо нанести на твердый носитель.

В наших работах для получения наночастиц металлов, нанофазных оксидов металлов использовался термораспад летучих металлоорганических соединений. Для этой цели мы проводим пиролиз ацетилацетонатов 3-d переходных металлов на воздухе, который протекает с превращением их преимущественно в оксиды металлов. Если использовать ацетилацетонаты платиновых металлов, то можно получить свободный металл в твердой фазе.

Анализ данных ЭМР и РФА продуктов горения показывает, что все они представляют собой порошковые смеси фуллерита и УДА с наночастицами металла. ЭМР спектры представлены характерными линиями металла и радикальными линиями УДА и C_{60} . В рентгенограммах наблюдаемые

рефлексы от металлосодержащих фаз уширены, по сравнению с массивным веществом. Средний размер частиц платины и иридия, рассчитанный по полуширине рефлексов от Pt и Ir в рентгенограммах продуктов, образующихся при горении смесей, составляет 10нм.

Разработка наноразмерных композитов на основе платиновых металлов является одним из важных научных направлений, интенсивно развиваемых для целей водородной энергетики и катализаторов нового поколения. Нанесение платиноидов на высокодисперсный углеродный носитель позволяет максимально увеличить каталитически активную поверхность металла при снижении расхода.

Список литературы:

1. Введение в нанотехнологию / Кобаяси Н. под ред. проф. И.Н. Патрикеева. М.: Бином Лаборатория знаний, 2005.- 134 с.
2. Chirikjian G., Kazerounian K., Mavroidis C. Analysis and Design of Protein Based Nano Devices, Challenges and Opportunities in Mechanical Design // ASME Transactions, Journal of Mechanical Design, 2005, Vol. 127, No. 4, pp. 695-699.
3. Пиотровский, Л. Б. Фуллерены в биологии / Л. Б. Пиотровский, О. И. Киселев. – СПб.: ООО «Издательство «Росток»» – 2006. – 336с.
4. Rajagopalan M., Oh I.-K. Fullerenol-Based Electroactive Artificial Muscles Utilizing Biocompatible Polyetherimide // ACS NANO. – 2011. – V. 5 – №.3 – P. 2248–2256.
5. O. Shenderova. Nanodiamond and Onion-like Carbon: Properties & Application. International Technologic Center, Raleigh, NC 27617.
6. В.П. Исаков, В.Г. Исакова, А.И. Лямкин, А.В. Солнцев, З.Д. Гасанов. Модификация электрохимических хромовых покрытий детонационными наноалмазами. // XV Харитоновские чтения. Саров. РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2013. с. 391.