08

Условия возникновения углеродных наноструктур в пламени

© А.Н. Лепаев,[1] С.И. Ксенофонтов,[2] О.В. Васильева,[3] А.В. Смирнов,[3] А.В. Кокшина[3]

[1] Чебоксарский институт (филиал) Московского политехнического университета,
428003 Чебоксары, Россия
[2] Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева,
428000 Чебоксары, Россия
[3] Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,
428015 Чебоксары, Россия
e-mail: it@polytech21.ru

Поступило в Редакцию 11 июля 2024 г.
В окончательной редакции 10 апреля 2026 г.
Принято к публикации 10 апреля 2026 г.

Впервые в процессе самоорганизации наноуглеродных частиц в пламени конденсированных систем обнаружены различные по структуре нанотрубки, иглы и тубы, зарождение и рост которых происходит по гетерофазному механизму. По размерам самоорганизованные структуры заполняют промежуток между нано- и микрообразованиями.

Ключевые слова: пламя, углерод, нанотрубки, углеродные нити, иглы, тубы.

DOI: 10.61011/JTF.2026.07.63132.227-24

Введение

В пламени пиротехнического состава образуются разные по размерам и химическому составу частицы. Частицы одного вида — это углеродсодержащие частицы размерами менее одного микрона. Другой вид частиц — это частицы сложного строения и размерами миллиметрового диапазона. Такие частицы содержат в себе металлическое горючее, окислитель и сажистые образования.

При малых концентрациях углеводородного горючего металлическая частица сгорает в парофазном режиме с образованием яркого сферического пламени. С увеличением концентрации углеводорода возрастает его флегматизирующее действие на горение металла, проявляющееся переходом в гетерофазный режим. Максимальная температура пламени при этом уменьшается с 2800 до 2200 K. В предельно высоких концентрациях углеводородов частицы металла выгорают с поверхности. Образование оплавленного слоя дифенила на поверхности горючего с окислителем является необходимым условием для образования наноструктуированных частиц. Другие углеводороды ароматического ряда нафталин и антрацен при тех же концентрациях и температурах пламени или возгоняются, или находятся в твердом состоянии, что сказывается на морфологии углеродных частиц.

Излучение от газовой составляющей продуктов горения незначительно по сравнению с излучением конденсированных частиц. Например, степень черноты частицы оксида магния равна $\varepsilon = 0.3$ в широком инфракрасном диапазоне спектра. Степень черноты реагирующей частицы металла, покрытой углеродными нанотрубками, близка к единице. Поэтому изучение оптических свойств дисперсных частиц является основной задачей для характеристики излучения пламени.

1. Материалы и методы исследования

В настоящей работе изучены процессы образования сажи в пламени модельного пиротехнического состава, содержащего металлическое горючее, окислитель и ароматические углеводороды.

Пробоотбор конденсированных дисперсных частиц проводился на нескольких высотах над поверхностью горения методом проноса стеклянных подложек с определенной скоростью. Скорость проноса такова, что пробоотборник в пламени не успевает нагреться, а химические реакции, протекающие с участием дисперсных частиц „замораживаются“.

Размеры и формы осажденных на пробоотборнике частиц изучались при помощи оптического и сканирующего электронного Hitachi TM-4000Plus микроскопов.

Определение состава смесей органических и неорганических соединений, установление концентраций компонентов смеси проводилось с использованием ИК-фурье спектрометра ФСМ-1201. Для этого проба смешивалась с порошком бромистого калия в соотношении 1:100 по массе и запрессовывалась в таблетку. Инфракрасные спектры пропускания исследуемых проб регистрировались в диапазоне частот от 4000 до 500 cm^{-1}. Линии поглощения идентифицировались с помощью стандартных таблиц [1].

Исследование оптических постоянных методом эллипсометрии позволило выявить ряд особенностей, получить аналитические выражения для оптических постоянных n- и k-сажи.

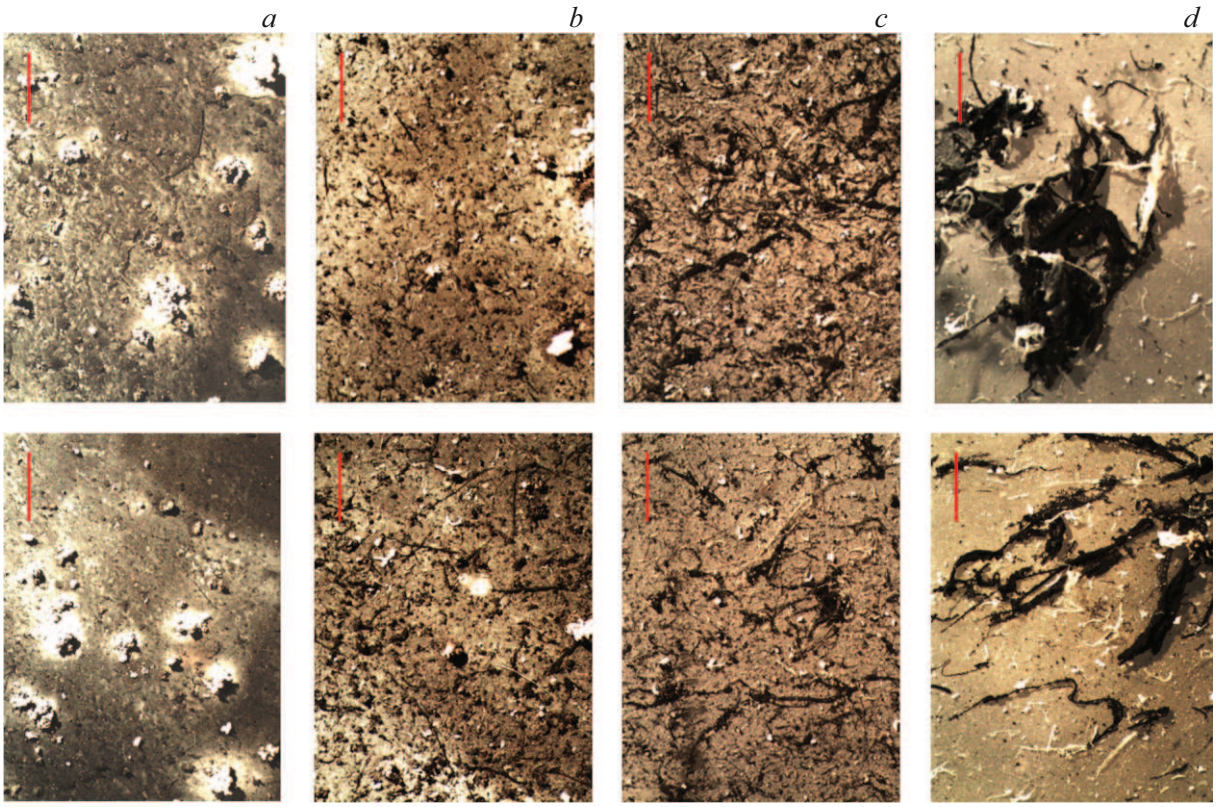


Рис. 1. Микрофотографии поверхности пробоотборника: верхний ряд — центральная зона, нижний ряд — на расстоянии 36 mm от оси пламени. Длина репера 1 mm. Высота проноса над поверхностью горения h, mm: a — 60; b — 100; c — 140; d — 180.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждения

Анализ проб на разных высотах над горящей поверхностью позволяет следить за изменением ансамбля частиц в ходе горения в пламени. На фотографиях поверхности пробоотборника видны крупные частицы-комплексы миллиметрового диапазона и частицы субмикронных размеров (рис. 1, a). Каждая частица металла активно реагирует, и вокруг частицы образуется облако из субмикронных белых частиц оксида магния. Поперечные размеры белого облака в несколько раз превышают размеры самих частиц-комплексов.

Поверхность частицы-комплекса покрыта темным слоем сажи. По мере движения частицы-комплекса в пламени доля сажи увеличивается, и поверхность пробоотборника покрывается слоем частиц сажи. С увеличением концентрации дифенила дисперсный состав в пламени меняется. Частицы, осажденные на пробоотборнике на высоте 100–150 mm над поверхностью горения, представляют собой темные нитевидные образования. Длина нитей составляет 0.3–0.5 mm, а в поперечнике 10–20 nm (рис. 1, b). С увеличением высоты над поверхностью горения ($h = 140$ mm) размеры нитей увеличиваются как в длине, так и в поперечнике. На нитях начинается образование поперечных ветвей (рис. 1, c). Нитевидные частицы переплетаются между собой, образую двумерные или объемные структуры. Наряду с ростом нитевидных структур происходит и процесс выгорания сажи, проявляющиеся в изменении цвета нитей с черного на белый (рис. 1, d).

Отобранные на высоте 180 mm над поверхностью горения дисперсные частицы подвергались последующему дожиганию. В ходе термического воздействия форма и размеры частиц сильно менялись, черная частица превращалась в белый остаток.

Зависимости оптических постоянных n- и k-сажи от длины волны λ, полученные с помощью спектрального эллипсометра, приведены на рис. 2. Высокое значение оптических постоянных показывает, что частицы, содержащие сажу, обладают высокой степенью поглощения излучения. Для большинства веществ и соединений в природе мнимая часть показателя преломления не превышает 10^{-4} [2]. В видимой области спектра значения действительной n и мнимой частей k показателя преломления сажи не меняются с изменением длины волны λ и описываются зависимостью $m = 2.00 + i.2.0$. Конденсированные продукты сгорания являются сильно поглощающим веществом внешнего излучения.

В инфракрасной области спектра от 4000 до 500 cm^{-1} рассматриваемого образца имеются характерные основные интенсивные полосы поглощения (рис. 3). В области частот 3500–3300 cm^{-1} располагаются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями

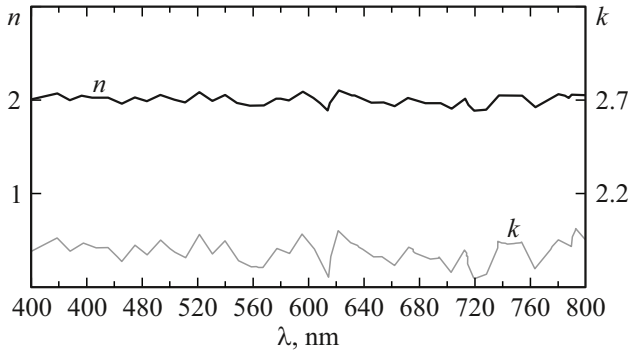


Рис. 2. Оптические постоянные конденсированных продуктов горения.

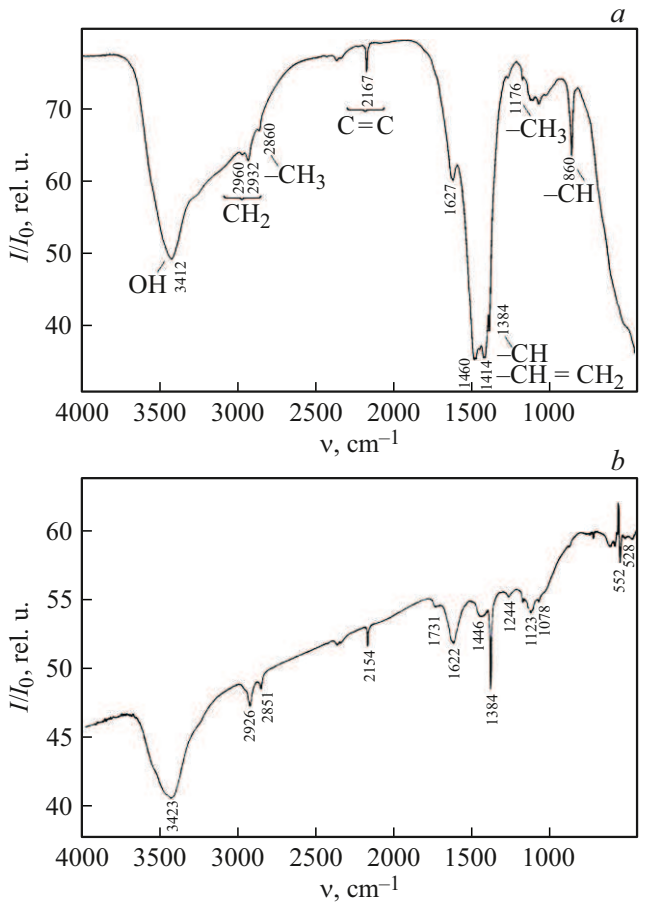


Рис. 3. *a* — ИК-спектр поглощения конденсированными продуктами горения; *b* — спектр поглощения сажи, полученной в диффузионном пламени дифенила, растворенного в этаноле.

OH-группы в виде широкой интенсивной полосы поглощения. Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям $-CH_2$- и $-CH_3$-групп, наблюдаются в области 2960–2932 cm^{-1} и 2860 cm^{-1} соответственно [1]. Деформационные колебания групп $-CH=CH_2$ проявляются в виде пиков на фоне интенсивного поглощения на частотах 1460–1414 cm^{-1}.

Валентные колебания групп с кратными связями $-C=C-$ проявляются в области частот 2167 cm^{-1}. Полосы поглощения при 1460 cm^{-1} являются скелетными колебаниями бензольного кольца. При 860 cm^{-1} наблюдается острый максимум поглощения, вызванный деформационными колебаниями групп $-CH$. Метильные группы проявляются в виде двух слабых полос поглощения при 1176 и 1138 cm^{-1}. Таким образом, в саже имеются осколки молекул, которые не смогли прореагировать до конечных продуктов сгорания.

В качестве объектов сравнения были взяты образцы сажи диффузионного пламени ароматических углеводородов (дифенил), растворенных в органическом растворителе (этаноле). Сажа, осажденная на кварцевую подложку на периферии диффузионного пламени дифенила в этаноле, представляла собой высокодисперсные частицы и структурные образования округлой формы. Получены аналитические выражения для оптических постоянных сажи углеводородного топлива n и k в широком диапазоне спектра, $m = 1.42 + i \cdot 0.28$ [3].

В инфракрасной области спектра рассматриваемого образца, в широком диапазоне частот 3600–3200 cm^{-1} проявляются валентные колебания гидроксильной OH-группы. На частотах 2932 и 2860 cm^{-1} наблюдается поглощение излучения радикалами $R-CH_3$, $R-CH_2$. Валентные колебания связи $-C-H$ проявляются в виде сложной полосы поглощения при частоте 1384 cm^{-1}. Менее слабые полосы поглощения, характерные для колебаний групп с двойными связями, наблюдаются на частоте 2154 cm^{-1}.

Сравнение спектров показывает присутствие одних и тех же молекул в образцах сажи, осажденной как при горении диффузионного пламени, так и пламени пиротехнического состава.

В инфракрасной области спектра нанотрубок фирмы „Tuball“, выращенные из газовой среды с применением катализаторов [4], имеются пики поглощения молекулярных групп с двойными связями, групп $-CH$, $-CH_2$, $-CH_3$ и $-OH$. ИК-спектр основного продукта — однослойных графеновых пластин, свернутых в трубочки, — представляет собой сплошной спектр поглощения без ярких максимумов поглощения. В общей массе нанотрубок фирмы „Tuball“ доля нанообразований составляет более 75 % [3]. Для высокодисперсной сажи, составляющих 24 % по массе, имеются характерные пики, появляющиеся для всех углеводородов в диффузионных пламенах.

Сравнение оптических констант образцов сажи конденсированных продуктов сгорания пиротехнического состава и продуктов сгорания дифенила в диффузионном пламени показывает, что физические свойства поверхности образцов сажи отличаются. Действительная часть показателя преломления уменьшается в 1.4 раза, а мнимая часть, отвечающая за явления поглощения и излучения, почти в 7 раз.

Инфракрасные спектры поглощения образцов сажи показывают идентичность молекулярных осколков в про-

дуктах сгорания, определяемые в основном превращениями дифенила в пламени.

Несмотря на то, что метод ИК-спектрометрии относится к высокочувствительному методу исследования состава и структуры вещества, он не позволяет определить строение дисперсной фазы сажистых образований в пламени конденсированных систем. По всей видимости, это связано с высокой концентрацией высокодисперсной сажи, при этом относительная доля самоорганизованных углеродных наноструктур может быть не столь велика.

Выявление разнообразных наноструктур с помощью оптического микроскопа не представляется возможным. Поэтому для изучения структуры и морфологии поверхности проб использовался сканирующий электронный микроскоп.

В пламени пиротехнических составов образуются различные наноструктуры с участием горящей металлической частицы — углеродные нанотрубки игольчатой, волокнистой или нитевидной структуры, тубы [5,6]. В продуктах сгорания обнаружены дисперсные частицы, состоящие из высокодисперсного углерода, магния или окиси магния, окислителя и комбинированные частицы. Комбинированные частицы, как правило, по размерам превосходят исходные и могут включать в себя все компоненты исходных частиц и их превращений в ходе горения.

В пределах комбинированной частицы конденсированных продуктов сгорания вырастают игловидные структуры длиной $4-6\,\mu$m и диаметром до $50-100$ nm за время 80 ms (рис. 4). Длина наблюдаемых нанотрубок оказалась почти одинаковой, что задается временем их жизни — от зарождения до замораживания на поверхности пробоотборника. Одновременно в пламени идет процесс выгорания сажи, как за счет окислителя, заложенного в состав, так и за счет кислорода воздуха. При скорости потока 1 m/s основная часть образовавшейся сажи выгорает за время 0.2 s, т. е. на высоте 20 cm над поверхностью горения частиц сажи почти нет.

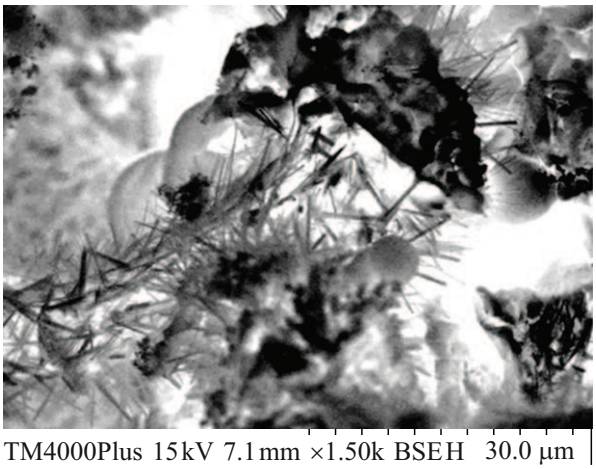


Рис. 4. Микрофотография участка пробы.

Углеродные нити в виде игл наблюдаются на внешней поверхности дисперсной частицы сферической формы (рис. 5). Длина игловидных нитей от 2 до $4\,\mu$m, а их диаметр составляет от 50 до 100 nm.

Некоторые нанотрубки имеют волокнистую структуру и переплетаются между собой (рис. 6). Однако начало нанотрубок расположено на поверхности комбинированной частицы. Аналогичные частицы получены в работе [7]. Степень переплетенности нанотрубок говорит о неравномерной скорости роста каждой трубки. Внешние размеры нанотрубок, измеренные на микрофотографиях с большим увеличением, соизмеримы с размерами нанотрубок, полученными в работе [8]. На приведенной микрофотографии поверхность комбинированной частицы целиком покрыта нанотрубками одинакового диаметра ~ 100 nm.

Другая структура из волокнистого углерода приведена ниже (рис. 7). Сетка из переплетенной углеродных волокон формируется на внешней поверхности горящей комбинированной частицы в виде тубы. Данная туба вытягивается в длину по мере выгорания частицы. Форма и размеры ее непостоянны, меняются как по длине, так и в поперечнике. На приведенном рисунке видны различные по яркости микрообъекты. В режиме BSE электронный микроскоп показывает четко выраженные различия материалов по атомному весу. В данном случае это внедренные в углеродную сетку частицы окиси магния размерами от 100 до 650 nm.

По нашим предположениям туба является трубопроводом для транспорта продуктов сгорания. Двухфазная среда продуктов горения движется вдоль тубы. Газовая составляющая свободно проходит сквозь ячейки сетки тубы, а дисперсные частицы оседают на внутренней поверхности тубы, деформируют поверхность тубы и частично закупоривают ее. Это способствует росту гидродинамического сопротивления и формированию новых ячеек тубы. Большие куски частиц окиси металла остаются внутри трубки.

Туба представляет собой сплетенную сетку из нанотрубок с внешним диаметром $30-40\,\mu$m и длиной более миллиметра (рис. 8, *a*). Туба берет начало на внешней поверхности горящей дисперсной частицы. Обволакивающая комбинированную частицу масса дифенила является поставщиком материала для образования и роста углеродистых нанотрубок.

Необходимым условием формирования тубы является наличие на поверхности комбинированной частицы слоя дифенила толщиной не менее $11\,\mu$m. При гетерогенном окислении металла с неорганическим окислителем внутри слоя расплавленного слоя дифенила образуется газовая среда продуктов реакции с дисперсной фазой. Высокая температура горения способствует пиролизу дифенила и образованию сетки. Дифенил при этом частично реагирует и превращается газ. Высокая концентрация дифенила оказывает флегматизирующее действие на процессы горения, поэтому температура пламени не превышает 1700 K. При меньших концентрациях

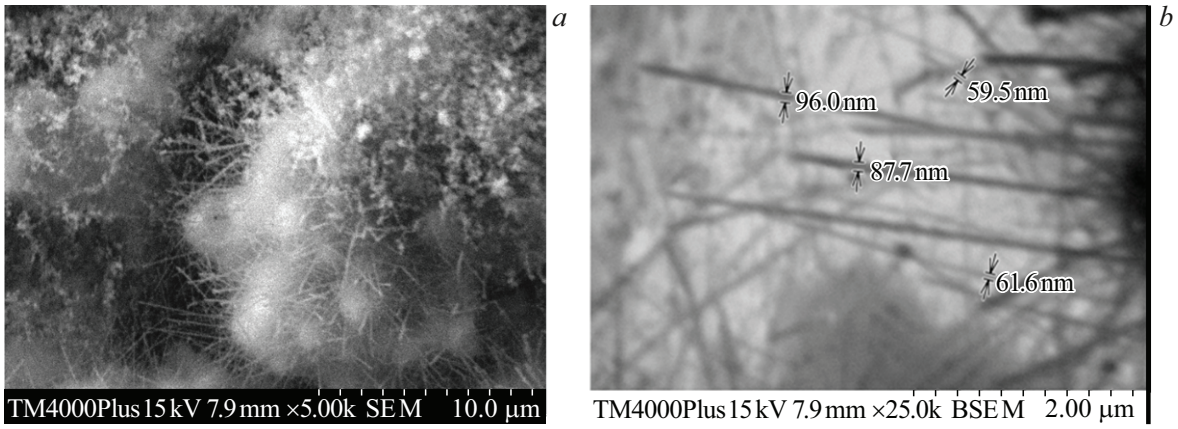


Рис. 5. Игловидная структура углеродных нанотрубок: *a* — общий вид нанотрубок, *b* — характерные размеры нанотрубок.

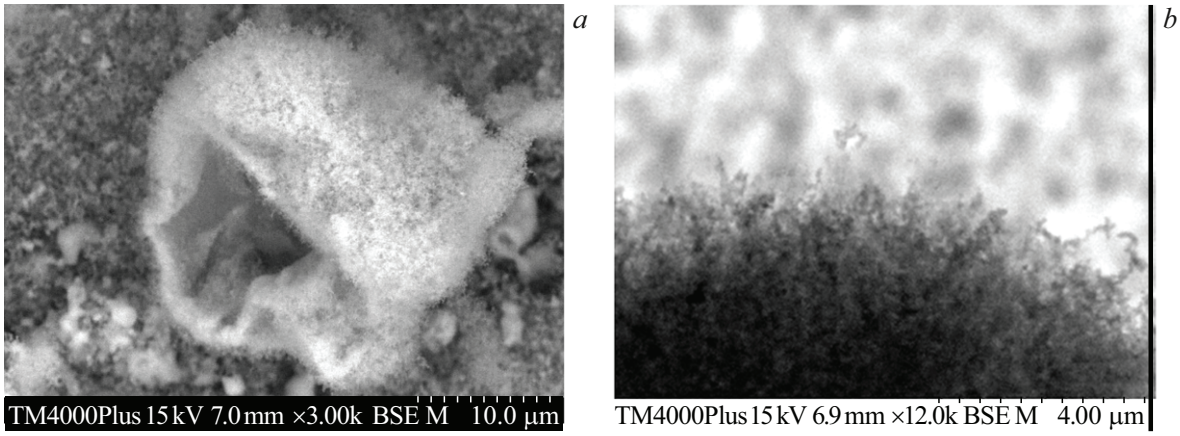


Рис. 6. Волокнистая структура углеродных нанотрубок: *a* — общий вид нанотрубок, *b* — структура нитей.

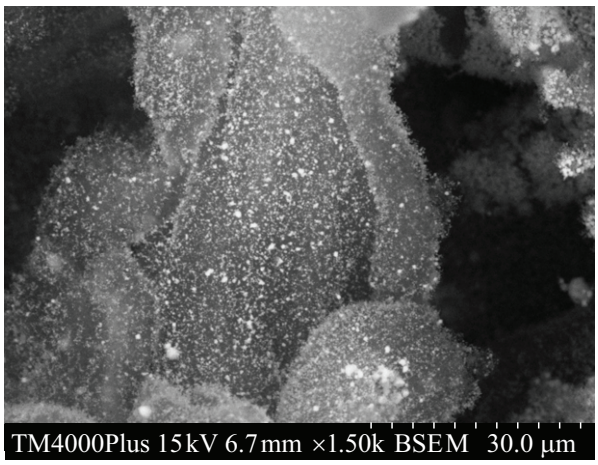


Рис. 7. Частицы окиси магния в углеродной сетке.

дифенила количество туб в пламени значительно уменьшается.

Отдельно выбранные участки пробы, содержащие тубы, изучены методом рентгеноспектрального анализа с помощью приставки фирмы „Bruker“, что позволяет судить о структуре исследуемого вещества. Исследованные участки проб (рис. 8) могут быть представлены как MgO, MgC_2, C_n. Расположение углерода, магния и кислорода носит дискретный характер и совпадает с контурами тубы.

Равноценная замена дифенила на нафталин по массе в исходном составе приводит к изменению структуры и морфологии углеродных структур. Ячейки дисперсной частицы представляют собой структуры в виде „трех- или пятиконечной звездочек“, скрепленных между собой (рис. 9, *a*). Длина лучей таких „звездочек“ $2.3\,\mu$m, толщина $0.54\,\mu$m. Скрепленные „звездочки“ образуют частицу в виде сферы размером $14\,\mu$m. Внешне данная частица напоминает фуллерен.

Антрацен в пламени может организовать наноструктуры других морфологий. Конусовидные веерообразные иглы длиной $3.2\,\mu$m вырастают из сложной частицы (рис. 9, *b*). У основания игла в поперечнике имеет размер $0.38\,\mu$m, а тело ее сложено из множества пластинчатых чешуек.

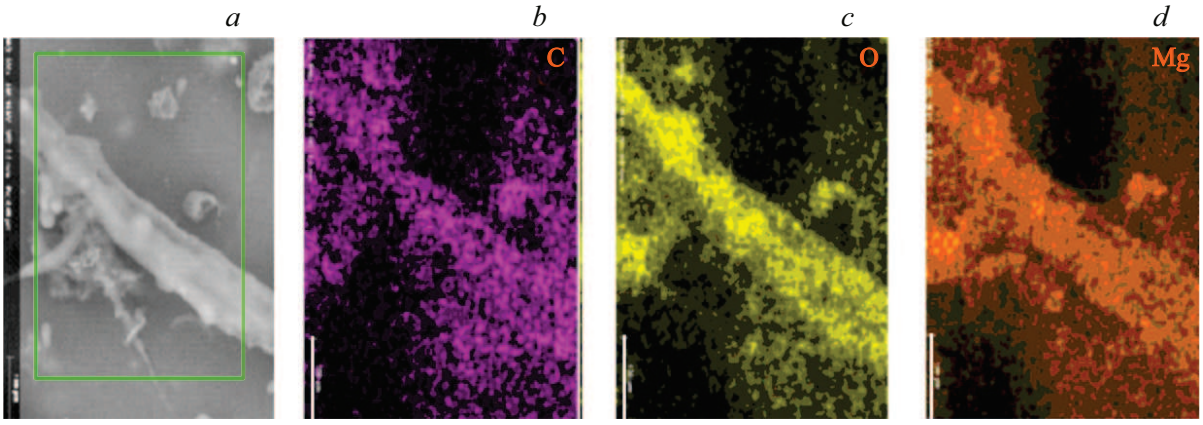


Рис. 8. Результаты качественного энергетического микроанализа: *a* — электронно-микроскопический снимок; *b*–*d* — карты распределения химических элементов.

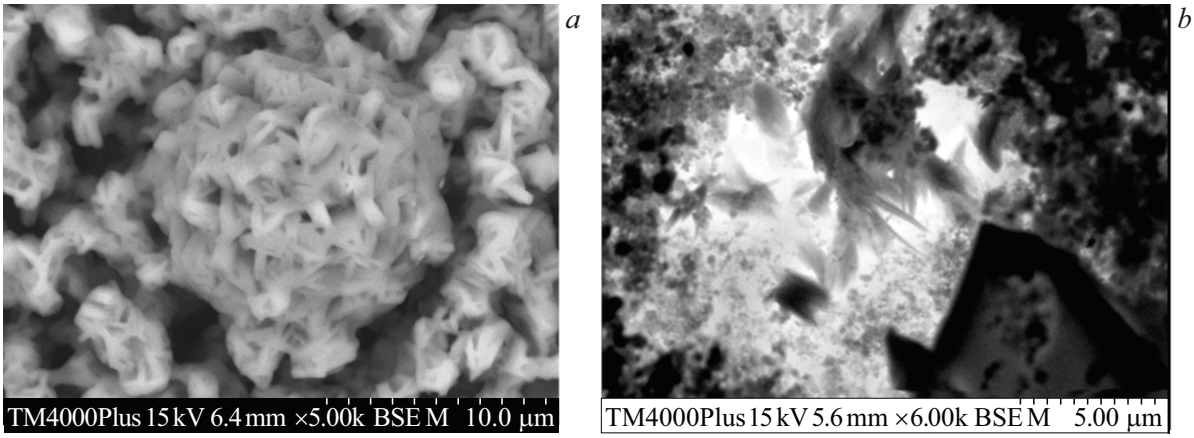


Рис. 9. Микрофотографии участков пробы: *a* — нафталин, *b* — антрацен.

Представленные в настоящей работе наноструктуры в пламени пиротехнического состава являются новыми объектами и полностью не идентифицированы. Пламя пиротехнического состава на основе металла, окислителя и дифенила может быть использовано как мобильный источник с высокой силой излучения в широком диапазоне спектра.

Заключение

В процессе самоорганизации наноуглеродных частиц в пламени образуются различные по структуре нанотрубки, иглы, тубы, зарождение и рост которых происходит по гетерофазному механизму. При этом образование и рост наноуглеродных частиц происходит на поверхности реагирующей частицы металла. Разнообразие наноструктур зависит от природы ароматических соединений.

По размерам самоорганизованные структуры „заполняют“ пространство между нано- и микрообразованиями. Скорость роста нанотрубок на несколько порядков превышает рост частиц при газофазных реакциях.

Наноструктуры, образованные на поверхности реагирующих дисперсных частиц, позволяют изменять селективность излучения пламени в ближнем инфракрасном диапазоне.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Л.В. Соколова, С.В. Емельянов. *Инфракрасная спектроскопия* (ИПЦ МИТХТ, М., 2007)
[2] К. Борен, Хафмен. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (Мир, М., 1986), 664 с.
[3] О.В. Васильева, С.И. Ксенофонтов. Международный журн., **10** (12), 86 (2017).
[4] Электронный ресурс. Режим доступа: http://OcSiAl.com/ru/product/tuball.
[5] O.V. Vasilyeva, S.I. Ksenofontov, A.V. Kokshina. J. Phys.: Conf. Series, **1410**, 012232 (2019).

[6] О.В. Васильева, С.И. Ксенофонтов, Г.С. Батурова. В сб. матер. V Всерос. науч. конф. „Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики“, под ред. А.В. Кокшиной, А.В. Смирнова, В.Д. Кочакова, Е.И. Терукова, А.В. Бобыля (Изд-во Чуваш. ун-та, Чебоксары, 2017)
[7] С.А. Евлашин. Автореф. канд. дисс. (МГУ им. М.В. Ломоносова, М., 2014)
[8] Э.Г. Раков. Росс. хим. журнал, **XLVIII** (5), 12 (2004).