Карасёв Владимир Васильевич. Образование наноаэрозоля оксидов металлов, кремния и сажи в процессах горения и пиролиза : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.17 Новосибирск, 2006 179 с. РГБ ОД, 61:07-1/329

Российская академия наук

Сибирское отделение

Институт химической кинетики и горения

На правах рукописи

Карасев Владимир Васильевич

УДК 536.46

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОАЭРОЗОЛЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, КРЕМНИЯ И САЖИ В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ И ПИРОЛИЗА

Специальность 01.04.17 «Химическая физика, в том числе физика

горения и взрыва»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель доктор хим. наук А. А. Онищук

Новосибирск - 2006

**2**

**ОГЛАВЛЕНИЕ** стр.

ВВЕДЕНИЕ 5

Глава 1. Основные характеристики процессов образования аэрозольных продуктов в процессах горения и термического

разложения (литературный обзор) 8

Глава 2. Электронная микроскопия и видеомикроскопия для анализа

агрегатов наночастиц 33

1. Особенности электронномикроскопической методики 33
2. Процедура обработки результатов электронной микроскопии... 35
3. Методика видеомикроскопии аэрозольных частиц 38

2.3. Выводы по главе 2 49

Глава 3. Исследование процесса агрегации аэрозольных частиц

кремния 51

1. Методика эксперимента 51
2. Экспериментальные результаты 52
3. Фрактальная размерность агрегатов кремния 62
4. Визуализация актов коагуляции агломератов кремния с помощью

видеосистемы 64

3.5 Движение агрегатов кремния в однородном электрическом поле 67

1. Поведение агломератов кремния в неоднородном электрическом поле 68
2. Перевороты агломератов кремния при изменении полярности электрического поля 71
3. Обсуждение дипольных свойств агломератов кремния 71
4. Выводы по главе 3 78

Глава 4 Образование агрегатов сажи в процессах горения пропана и

пиролиза бензола 80

4.1. Условия и методика экспериментов с сажей от пропановой

**з**

горелки 80

1. Результаты экспериментов 83
2. Влияние электрических зарядов на процесс агрегации 88
3. Эволюция морфологии агрегатов при комнатной температуре... 95 4..5. Обсуждение результатов 99
4. Выводы по разделу о саже от пропановой горелки 103
5. Образование заряженных агрегатов сажи при пиролизе бензола. 105
6. Условия экспериментов 105
7. Резул ьтаты 106
8. Размеры и морфология агрегатов сажи 106
9. Видеорегистрация агрегатов сажи 110

4.10 Фотофорез сажевых агрегатов 112

4.11. Выводы по разделу о саже от пиролиза бензола 118

Глава 5, Образование наночастиц оксида металла при горении частиц

титана и алюминия 120

1. Экспериментальная часть 120
2. Результаты экспериментов 122
3. Обсуждение результатов 136
4. Дипольный момент агрегата 136
5. Возможные механизмы образования и агрегации наночастиц

Al2Oj при горении капель алюминия 137

5,3.4. Возможные механизмы образования заряженных оксидных

наночастиц А1203 142

5.4. Выводы по главе 5 158

Глава 6. Надравновесное распределение зарядов на аэрозольных

агрегатах 161

6.1. Выводы к главе 6 165

Основные результаты и выводы 167

Литература 170

**5 ВВЕДЕНИЕ**

Аэрозоли образуются в самых различных природных и промышленных процессах, среди которых типичными являются горение и пиролиз. Широко распространены процессы, приводящие к образованию твердых аэрозольных частиц, в ходе коагуляции которых формируются разветвленные агрегаты, состоящие из первичных частиц.

Морфология агрегатов является важным параметром, определяющим их транспортные свойства (коэффициент диффузии, скорость седиментации, фотофоретическую скорость и др.), оптические характеристики (радиационный баланс в атмосфере), удельную поверхность (способность адсорбировать и переносить вредные вещества). Поэтому чрезвычайно важной задачей является изучение общих закономерностей образования агрегатов, исследование факторов, влияющих на структуру агрегатов и ее эволюцию. В самых различных аэрозольных системах образуются цепочечные агрегаты, фрактальная размерность которых слишком низка, чтобы объяснить ее на основе обычных механизмов агрегации. Необходимо привлекать представления об электростатических взаимодействиях между коагулирующими частицами.

Для того чтобы получить общую картину образования аэрозольных агрегатов в настоящей работе изучены и сопоставлены механизмы агрегации наночастиц, образующихся в различных термических процессах. Исследование горения одиночных металлических частиц представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В частности, сжигание металлических порошков в аэродисперсном факеле, рассматривается как способ синтеза наноразмерных оксидных частиц для изготовления полупроводниковых, керамических, каталитических материалов. Кроме того, известно, что алюминий, магний, титан, бериллий, цирконий могут быть использованы как энергетические компоненты твердых топлив, взрывчатых

**6**

веществ, пиротехнических составов. Горение одиночной частицы металла в воздухе при атмосферном давлении часто рассматривается как простейшая физическая модель процессов, протекающих при горении частиц в составе энергетических композиций или в технических устройствах. Особенность механизма горения металлических частиц - образование конденсированного оксида, первоначально в виде наноразмерных частиц. В ходе последующей эволюции совокупность наноразмерных частиц может трансформироваться в совокупность субмикронных и микронных частиц; их распределение по размерам необходимо учитывать в расчетах многих процессов в технических устройствах. Однако, в связи с недостатком экспериментальных данных, до настоящего времени не существует законченной модели горения частиц металла, включающей образование оксидных наночастиц. **Цель работы**

Целью работы является изучение общих закономерностей процесса образования и агрегации аэрозольных частиц, формирующихся в ряде процессов пиролиза и горения; определение роли электростатических взаимодействий в процессе агрегации. Задачи

1) Создание оптической методики видеомикроскопии, позволяющей  
регистрировать размер, форму, массу, заряд и дипольный момент аэрозольной  
частицы-агрегата;

2) Изучение процесса образования и агрегации аэрозольных частиц: а)  
кремния при термическом разложении силана; б) сажи при горении пропана и  
пиролизе бензола;

в) оксидов алюминия и титана при горении микрочастиц AI и ТІ в воздухе. **Научная новизна**

**1)** Разработанная методика видеомикроскопии в аэрозольной кювете дает возможность по уникально малой аэрозольной пробе (десятки-сотни пикограммов) определять одновременно несколько параметров у

**7** индивидуальных аэрозольных частиц (радиус подвижности, заряд-дипольный момент, массу, скорость фотофореза).

1. По мере «старения» аэрозоля сажи пропановой горелки обнаружен и визуализирован эффект компактизации (реструктурирования) агрегатов в результате электростатических взаимодействий между разнополярными частями агрегатов.
2. Обнаружен и количественно описан эффект положительного фотофореза сажевых частиц-агрегатов - продуктов пиролиза бензола. Показано, что для этих фрактальных агрегатов фотофоретическая скорость иод действием солнечного излучения составляет 20% от скорости седиментации.
3. Обнаружен и объяснен эффект аэрогелирования в следе горящих частиц А1 и ТІ т.е. формирование гигантских агрегатов АЬОз и *ТЮг* длиной от нескольких десятков до сотен микрометров.

Публикации: В диссертации использованы результаты 27 опубликованных

работ: из них 18 статей в рецензируемых научных журналах, 4 статьи в

рецензируемых научных книгах, 2 патента и 3 авторских свидетельства на

изобретения.

Структура и объем диссертации: Работа состоит из введения, шести глав,

выводов, списка литературы. Общее число страниц 177, список литературы

166 наименований.

Основные результаты и выводы

В ходе выполнения данной работы были впервые исследованы пять различных аэрозольных систем: аморфный гидрогенизированныи кремний - продукт пиролиза моносилана, два типа сажи - продукты горения пропана и пиролиза бензола, два оксида металлов - алюминия и титана - продукты горения металлических микрочастиц. Одной из основных задач было нахождение общих закономерностей в морфологических и зарядовых свойствах агрегатов данных аэрозольных систем.

1) Разработана методика видеомикроскопии в аэрозольной кювете,  
позволяющая по аэрозольной пробе в десятки-сотни пикограммов определять  
одновременно несколько параметров у индивидуальных аэрозольных частиц  
(радиус подвижности, заряд-дипольный момент, массу, скорость фотофореза).

2) Для всех аэрозольных систем (кроме сажи от пиролиза бензола, где Df = 1.8)  
фрактальные агрегаты первичных частиц, имеют пониженную величину  
фрактальной размерности 1.5-:-1,7 (по сравнению с моделью кластер-  
кластерной агрегации, лимитируемой диффузией), т.е. тенденцию к  
образованию цепочечных агрегатов при коагуляции.

3) Для всех аэрозолей, кроме кремния (который не имеет зарядов), на  
частицах-агрегатах формируются колоколообразные распределения по  
зарядам, близкие к симметричному относительно нуля, биполярному.

1. Обнаружено так называемое надравновесное рапределение по зарядам для обоих типов сажевых и ТіОг аэрозольных частиц (для А120з не исследовали, аэрозоли кремния не имеют зарядов), которое шире равновесного Больцмановского для комнатной температуры в 1.4 -:-3 раза.
2. Исследованные аэрозоли (оба типа сажевых, кремниевый и А120з) имеют сходный характер протекания следующих процессов: а) формирование осадка на стенках в виде фракталоподобных структур («усы»); б) частицы из аэрозольной фазы прилипают преимущественно к кончикам этих «усов», приближаясь на последней стадии с ускорением, при этом они

168 поворачиваются острым кончиком к точке прилипания; в) Слипание агрегатов происходит с взаимным ускорением и преимущественно острыми концами, приводя к формированию цепочечных агрегатов пониженной фрактальной размерности, г) некоторые сравнительно крупные агрегаты проявляет дипольные свойства, разворачиваясь на 180 град при смене полярности поля.

1. Используя созданную методику видеомикроскопии зарегистрирован эффект образования диполей из незаряженных исходных аэрозольных частиц гидрогенизированного кремния. Предложена модель, объясняющая этот эффект на основе различия химического потенциала электронов коагулирующих частиц.
2. По мере «старения» аэрозоля сажи пропановой горелки зарегистрирован эффект реструктурирования агрегатов (сворачивание цепочечных агрегатов в компактные,) в результате электростатических взаимодействий между заряженными концами агрегатов. Эффект обнаружен как с помощью видеорегистрации, так и при обработке ЭМ изображений агрегатов.
3. Выполнен численный расчет концентрации зарядов вокруг горящей капли алюминия, основанный на решении уравнения Пуассона-Больцмана. В результате получено, что концентрация электронов составляет около Ю12 электронов/см3 около поверхности горящей капли алюминия, и I08 - 109 электронов/см — в зоне реакции, Выполнены оценки, в которых показано, что вблизи поверхности капли около 5% негативных зарядов являются ионами АГ, в то время, как в зоне реакции основная часть отрицательных зарядов

представляют собой ионы Л1 °\*

Обобщая выводы 2)-8): показано, что в процессе агрегации пяти изученных типов аэрозолей, электростатические взаимодействия играют существенную роль.

9) Фрактальные агрегаты сажевых частиц - продуктов пиролиза бензола под  
действием лазерного излучения приобретают фотофоретическую скорость в  
направлении распространения луча (положительный фотофорез). Скорость

169 фотофореза монотонно растет с ростом радиуса броуновской подвижности. Под действием солнечного излучения скорость фотофореза исследованных частиц составляет 20% от скорости седиментации.

10) Для агрегатов Ті03 образующихся при горении титановых частиц в  
воздухе найдено соотношение между эквивалентным геометрическим  
радиусом R, радиусом гирации Rg, среднепроекционным радиусом Rs и  
радиусом подвижности Rm:

R : Rg: Rs: Rm = 6 : 4.5 : 2 : 1

1. Горение капель Ті происходит через серию последовательных взрывов. Эта особенность механизма горения Ті объяснена с использованием простой модели, в основе которой лежит выделение растворенного азота во внутренний объем при образовании кристаллической оболочки вокруг жидкой капли и повышении давления внутри оболочки. Модель предсказывает концентрацию растворенного азота в жидкой капле перед взрывом ~8 ат. *%.*
2. При горении частиц А1 соотношение между радиусами капли и зоны реакции («ореола»), а также радиус первичных наночастиц (сферул), зависят от размера горящей частицы. Полученные зависимости объяснены на основе простой диффузионной модели с учетом конвективного обтекания.
3. При горении титана в отличие от алюминия реагирование металла идет в гетерогенном режиме и образование наночастиц оксида можно объяснить гомогенной нуклеацией паров оксида, протекающей на близком расстоянии около 15 мкм от поверхности горящей 300 мкм капли Ті. При этом пересыщение пара оксида титана Sent й 5. Радиус первичных наночастиц ТЮг (20 - 30 нм) не зависит от размера горящей капли. Их кристаллическая структура: анатаз - 65%, рутил - 35%.
4. В дымовом шлейфе горящих одиночных частиц обнаружены цепочечные агрегаты A^Oj и ТіСЬ длиной от нескольких десятков до сотен микрометров. Образование таких агрегатов объяснено процессом аэрогелирования,