

## ИЗСЛЕДВАНЕ ВЪЗМОЖНОСТТА ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА НАНОСТРУКТУРИ В РЕАКТОР С АКСИАЛНО РАЗБЪРКВАЩО УСТРОЙСТВО

Адриана Георгиева, Краси Панайотова\*, Дилян Радев, Живко Иванов

Университет "Проф. Д-р Асен Златаров"-Бургас

Факултет по Технически науки, Катедра "Химично инженерство"

8010 Бургас, България

e – mail: [adrianaslavova@yahoo.com](mailto:adrianaslavova@yahoo.com), [krasi2502@yahoo.com](mailto:krasi2502@yahoo.com), [radev\\_dilyan@yahoo.com](mailto:radev_dilyan@yahoo.com)

\* - автор за кореспонденция

## STUDY OF THE POSSIBILITY ON NANOSTRUCTURES OBTAINING IN A REACTOR WITH AN AXIAL MIXING IMPELLER

Adriana Georgieva, Krasi Panayotova\*, Dilyan Radev, Jivko Ivanov

University "Prof. D-r Assen Zlatarov" – Bourgas

Faculty of Technical Sciences, Department of Chemical Engineering

8010 Bourgas, Bulgaria

e – mail: [adrianaslavova@yahoo.com](mailto:adrianaslavova@yahoo.com), [krasi2502@yahoo.com](mailto:krasi2502@yahoo.com), [radev\\_dilyan@yahoo.com](mailto:radev_dilyan@yahoo.com)

### ABSTRACT

We examined the possibility of obtaining the nanostructures in a reaction vessel having an axial mixing impeller. As reaction medium for the formation and synthesis of nanoparticles of barium carbonate is used reverse microemulsion system of the type:  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O/n$ -hexane/Aerosol-OT. This is a relatively new technology that allows obtaining ultrafine particle size (diameter) in the range of 5 to 50 nanometers. Nanostructures are grown under identical mass ratios of the phases forming the microemulsion and were identified by electron microscopic analysis. They will be used as feedstock in the production of high temperature superconducting ceramic and glass ceramic materials.

**Key words:** stirred reactor, W/O microemulsion, particle synthesis, carbonates nanoparticle, superconducting materials

### ВЪВЕДЕНИЕ

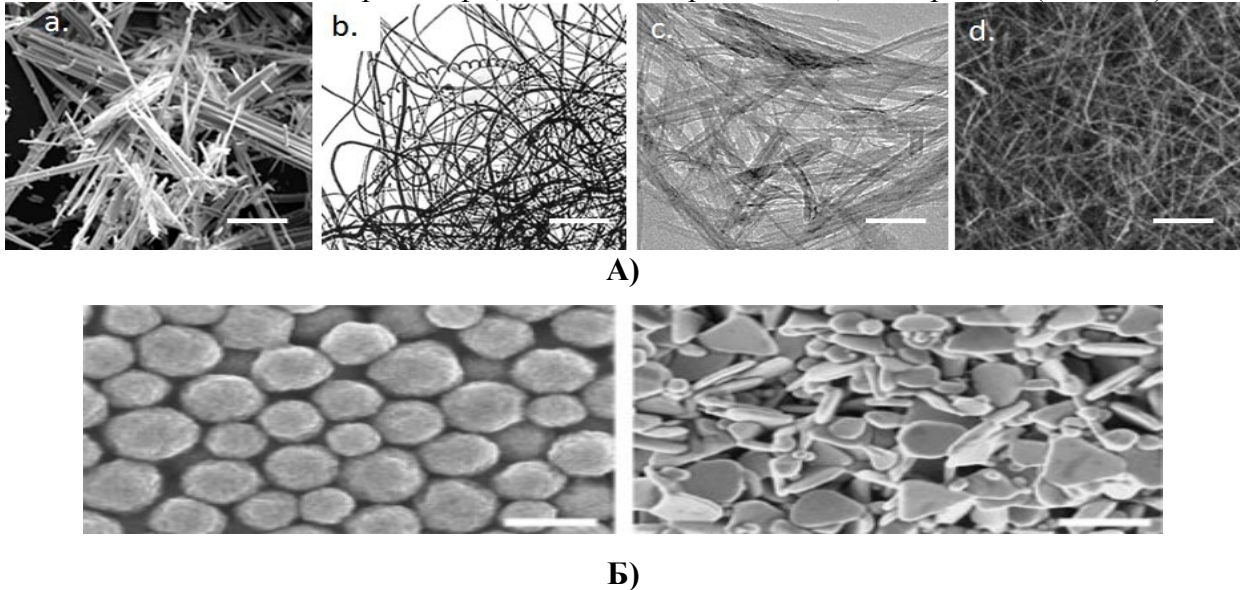
През последните две десетилетия в целия свят с бързи темпове се развиват нанотехнологиите и производството на наноструктурирани материали. Наноматериалите са материали, на които един от размерите е по-малък от 100 nm (0,1µm), или е в обхвата между 1-100 nm. Частиците в нанометровия обхват се подчиняват на законите на квантовата физика, което съществено изменя техните механични, оптични и електрични свойства [1-3].



Фиг.1. Приложения на наноструктурите

Въз основа на необикновените им свойства наночастиците и наноматериалите придобиват огромно значение за микроелектрониката, катализата, козметиката, медицината, керамиката, текстилната индустрия, защитата от корозия и др. (Фиг.1) [1-3].

В зависимост от формата и размерите наноматериалите се подразделят на нулмерни (0D), едномерни (1D), двумерни (2D) и тримерни (3D) (Фиг. 2). При нулмерните - размерите и в трите направления са в нанообхвата. Към тях спадат квантовите точки, кластерите, наночастиците на различните твърди тела, колоидните разтвори (золи), микроемулсиите и др. Едномерните материали са влакнести материали, при които двата размера са в нанообхвата, а в третото направление имат по-голям размер. Това са нанонишките, тънките влакна, много тънки капилляри и пори, квантовите проводници, нанотръбите (Фиг. 2А).



**Фиг.2. Видове наноматериали [24]**

При двумерните нанообекти, размерът само в едното направление е в нанообхвата, а в другите две - размерите са по-големи. Към тях спадат тънките филми, едно- и многослойни покрития, адсорбционни моно- и полислоеве на повърхността на раздела на фазите. Тримерните обекти са обемни поликристали, зърната на които имат сравними размери, по-малки от 100 nm във всичките три направления (Фиг. 2Б) [1-3].

Наноструктури могат да се получат като се използват два основни подхода - производство „от горе-надолу” или „от долу-нагоре”. При технологиите за наноструктури „от горе-надолу” се започва от плътен материал, от който чрез различни технологии (разтрошаване, смилане и др.) се обарзват наноструктурни елементи. Докато технологиите „от долу-нагоре” се основават на управление на атомите и молекулите. При тях първо се образуват наноструктурните елементи и след това те се асемблират в окончателно изделие. Те включват химичен синтез, самоасемблиране, позиционно асемблиране. При използване на технологии „от горе-надолу” се получават частици с неправилна форма и големина не по-малка от 100 nm. Освен това оборудването е сложно и скъпо. Наночастиците, получени посредством технологии „от долу-нагоре” са с правилна, предимно сферична форма, и размери в границите на 1-100 nm. Изборът на метод и техническо изпълнение на установката за получаване на наноматериалите се определя предимно от тяхното приложение и от необходимите свойства. Реакционен апарат с аксиално разбъркващо устройство успешно е приложен за изследването на сложни системи с ненютоново поведение [6].

Един от перспективните подходи с целенасочено регулиране размерите на наноструктурите в процеса на самия синтез е получаването им в микроемулсионни условия по т. нар. „метод на обратния мицел” [3-5].

При получаването на свръхпроводими керамични и стъклокерамични материали със специфични свойства, нанотехнологиите имат значителна роля за формирането на изходните компоненти във финнодисперсно състояние, което съществено интензифицира процеса на синтез и подобрява възпроизводимостта на свойствата на продуктите [7].

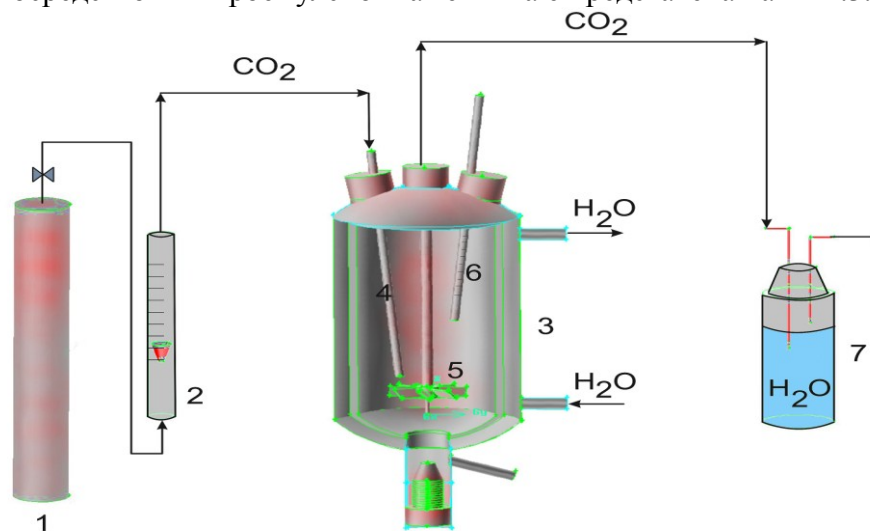
В тази връзка целта на настоящата статия е изследване възможността за синтез на карбонатни наноструктури в реакционен съд с аксиално разбъркващо устройство и последващото им използване като изходни суровини при получаването на високотемпературни свръхпроводими керамични и стъклокерамични материали.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Използваният подход за синтез на карбонатни наноструктури в обратна микроемулсионна система (W/O) е свързан с протичането на химична реакция в хетерогенни системи газ-течност-твърдо и течност-течност-твърдо. Вода/масло (W/O) микроемулсията може да се разглежда като специален „микрореактор”, позволяващ реализиране на химични реакции и целенасочено регулиране размера на ултрадисперсните частици в процеса на самия синтез.

Методиката на експеримента като цяло включва: установяване на микросмесване на фазите, формиращи реакционната среда; провеждане на химична реакция; изолиране на наночастиците от течната фаза и последващото им използване като изходни суровини при получаването на високотемпературни свръхпроводими керамични и стъклокерамични материали.

Синтезът на наноразмерни частици от  $\text{BaCO}_3$  е осъществен в новооборудвана лабораторна инсталация в катедра „Химично инженерство” при У-тет „Проф. д-р А. Златаров” - Бургас, включваща периодически действащ реактор с аксиално разбъркващо устройство. Принципната схема на инсталацията за получаване на карбонатни наноструктури посредством микроемулсионна техника е представена на Фиг.3.



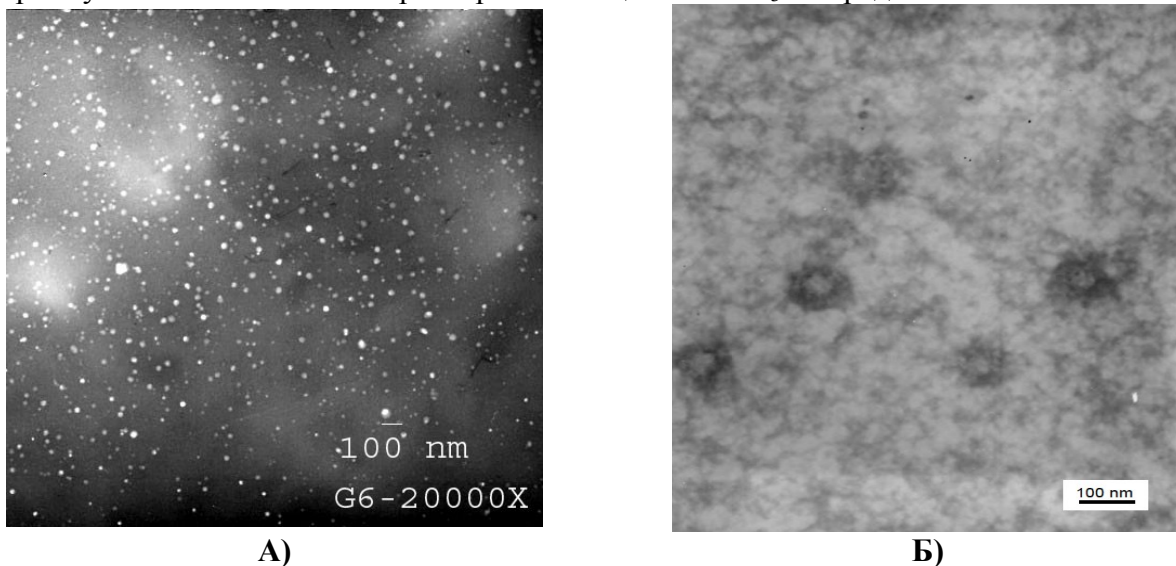
**Фиг.3. Принципна схема на инсталацията за получаване на карбонатни наноразмерни структури посредством микроемулсионна техника и реактор с аксиално разбъркващо устройство**

**Легенда:** 1 - бутилка с въглероден диоксид; 2 – ротаметър; 3 - реактор с разбъркване; 4 – барботьор; 5 – аксиално разбъркващо устройство; 6 – термометър; 7 - дрекселно шише

Конкретните реакционни условия на проведения синтез на наночастици от  $\text{BaCO}_3$  са:

- Обороти на разбъркване на вода/масло микроемулсията с разбъркващо устройство -  $n=300\div 400 \text{ min}^{-1}$ ;
- Време на диспергиране на микроемулсионните фази без химична реакция -  $t_1=60 \text{ min}$ ;
- Време на допълнително разбъркване на микроемулсионната система с химична реакция -  $t_2=60 \text{ min}$ ;
- Температура на провеждане на синтеза -  $T=13 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Отношение на количеството на водния р-р към това на използвания в системата емулгатор -  $R=20$ .

В хода на разработката синтезираните карбонатни наноструктури са охарактеризирани посредством съвременни методи като: обемно аналитични и физични методи и трансмисионна електронна микроскопия. Разделителната способност на ТЕМ позволява да се регистрират формата, начина на подреждане и да се идентифицира размера на наночастиците. Формата, размерът и строежът на същите са определени чрез ТЕМ - "JEOL JEM - 1011 SAP10" (Лаборатория по "Трансмисионна електронна микроскопия" към Института по металознание, съоръжения и технологии "Академик Ангел Балеvски" с Център по хидро- и аеродинамика при БАН). Електронोगрами на получените в обратна микроемулсионна система наноразмерни частици от  $\text{BaCO}_3$  са представени на Фиг.4.



**Фиг.4. Фотографии от ТЕМ на наночастици от  $\text{BaCO}_3$  синтезирани в микроемулсионни условия. Микроемулсионна система:  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$ . Условия на синтеза:**

**А) -  $C=2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $n=300 \text{ min}^{-1}$ ,  $t_1=60 \text{ min}$ ,  $t_2=60 \text{ min}$ ,  $R=20$ ,  $T=13 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_{cp}=30\div 50 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ ;**

**Б) -  $C=2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $n=400 \text{ min}^{-1}$ ,  $t_1=60 \text{ min}$ ,  $t_2=60 \text{ min}$ ,  $R=20$ ,  $T=13 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_{cp}=20\div 30 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ ;**

Изчислени са и стойностите на основните физико-химични характеристики на синтезираните карбонатни наноструктури, като брой на частиците в единица маса ( $N$ ) и специфична повърхност ( $A \text{ (m}^2/\text{kg)}$ ) и са представени в Табл.1.

Получените и охарактеризирани карбонатни наноструктури ще се използват като изходни суровини при получаването на високотемпературни свръхпроводими керамични и стъклокерамични изделия.

**Табл.1. Физични характеристики на наноразмерните частици от  $\text{BaCO}_3$  синтезирани в микроемулсионни условия**

№	Начална концентрация на $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{C} \cdot 10^2, \text{ mol/l}$	Среден диаметър на наночастиците от $\text{BaCO}_3$ $d \cdot 10^9, \text{ m}$	Брой на частиците в единица маса $\text{N} \cdot 10^{-19}$	Специфична повърхност на наночастиците $\text{A} \cdot 10^{-7}, \text{ m}^2/\text{kg}$
1	2	30	205	2.33
2	2	40	86.8	1.74
3	2	50	44.4	1.39

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Като резултат от използваната методика и проведените експерименти са синтезирани твърди карбонатни наноразмерни частици от  $\text{BaCO}_3$ . Наноструктурите са получени посредством химична реакция в микроемулсионни условия, чрез карбонизиране на съответния неорганичен разтвор в реактор осигуряващ аксиално разбъркване на микрофазите.

От проведения електронно-микроскопски анализ е установено, че във всяка изследвана проба синтезираните наноструктури са нулмерни, имат сравнително тясно разпределение по размер и приблизително сферична форма. Също така те съществуват както индивидуално, така и във вид на неголеми агрегати (3÷4 частици). Наночастиците от бариев карбонат имащи размери от  $20 \cdot 10^{-9}$  до  $30 \cdot 10^{-9}$  m (20÷30 nm) са получени при обороти на разбъркване на вода/масло микроемулсията с разбъркващо устройство -  $n=400 \text{ min}^{-1}$ . А тези с размери от  $30 \cdot 10^{-9}$  до  $50 \cdot 10^{-9}$  m (30÷50 nm) са синтезирани при обороти на разбъркване -  $n=300 \text{ min}^{-1}$ . Очевидно оборотите на разбъркване на вода/масло микроемулсията, както и вида на разбъркващото устройство оказват влияние върху крайния размер на наноструктурирания продукт. Не могат да се направят изводи обаче дали влияят самостоятелно или в комбинация с останалите параметри на синтеза.

Като цяло резултатите от извършеното изследване посредством похватите на електронната микроскопия потвърждават мнението на редица изследователи, а именно, че синтезирането на наноструктури в микроемулсионни условия е за предпочитане пред известните други подходи.

На база проведеното проучване и получените експериментални резултати, можем да кажем, че съчетаването на микроемулсионната техника за синтез на монодисперсни нанопрахове на метални окиси и карбонати с подходящи стъклокерамични технологии (зол-гелна технология, конвенционална керамична технология, закалка от стоплика чрез ролкова техника и др.), се оказва иновационен подход за получаването на многокомпонентни свръхпроводими керамични и стъклокерамични материали, съдържащи различни нанодобавки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев, А.И., 2009. Наноматериали, наноструктури, нанотехнологии, Издание второе, исправленное, Москва, ФИЗМАТЛИТ, 416с.
2. Vissokov, G., 2003. Nanoscience and nanotechnology research directions in Chemical Industries, Bulgarian Chemistry and Industry, 74 (1), 1-14.

3. Андриевский, Р.А., А.В. Рагуля, 2005, Наноструктурные материалы, Москва, Academia, 192с.
4. Capek, I., 2004, Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 110, 49-74.
5. Georgieva, A., B. Bogdanov, Zh. Stefanov, 2011. Water- in- Oil (W/O) microemulsion - an alternative reaction medium for preparation of monodispersed carbonate nanoparticles, "Science & Technologies", publisher "Union of Scientists - Stara Zagora", Volume I, Number 4, Technical studies, 9-13.
6. Vlaev, S.D., D. Georgiev, 2014. CFD-characterization of the MV-impeller related to polysaccharide dispersion mixing, *Scientific works of University of food technologies*, 2014, Plovdiv, Vol. LXI, p.745-749.
7. Y. Zhao, C.H. Cheng, M. Xu, C.H. Choi, X. Yao, in: A.V. Narlikar (Ed.), *Studies of High Temperature Superconductors 41*, NOVA Science Publishers, New York, 2002.

**Настоящото изследване е финансирано от Научно-изследователски сектор, „Научна и художествено-творческа дейност“ при Университет “Проф. Д-р Асен Златаров”- гр. Бургас, Факултет по технически науки, с научноизследователски проект ДОГОВОР № НИХ - 286.**