

УДК 533.92:57.083.3

# НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ.

## 1. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦ

Н. А. Булычев<sup>1</sup>, М. А. Казарян<sup>1</sup>, Л. Л. Чайков<sup>1,2</sup>,  
И. С. Бурханов<sup>1</sup>, В. И. Красовский<sup>2,3</sup>

*В работе показано, что возникающая в жидкости в ультразвуковом поле с интенсивностью выше порога кавитации новая форма плазменного разряда, характеризующаяся объемным свечением во всем пространстве между электродами и возрастающей вольт-амперной характеристикой, может быть эффективно использована для инициирования различных физических и химических процессов. В таком акустоплазменном разряде были синтезированы наночастицы оксидов различных металлов – алюминия, меди, олова, железа, титана, индия, цинка, молибдена и др. с контролируемой формой и размером частиц и узким распределением по размерам. Приводятся фотографии некоторых наночастиц и показано различие люминесценции частиц, полученных в отсутствие и в присутствии кавитации.*

**Ключевые слова:** плазма, ультразвуковая кавитация, наночастицы, оксиды металлов.

*Введение.* В настоящее время единственным известным видом стационарного плазменного разряда в жидких средах является широко используемый в технике дуговой разряд в водных электролитах [1]. Такой разряд находит применение в физико-химических исследованиях синтеза различных материалов [2–5]. В ряде работ предложен метод эффективного синтеза наноматериалов в дуговом разряде в жидких средах

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: chaik@sci.lebedev.ru.

<sup>2</sup> НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское шоссе, 31.

<sup>3</sup> ИОФРАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

[6]. Формирование наночастиц предположительно происходит в пограничной зоне парогазового пузыря, окружающего столб дуги [7, 8]. Особенностью дугового разряда в жидких средах является локализация плазменной области вблизи торцов стержневых электродов и падающий характер вольт-амперной характеристики. Однако сведения об исследованиях влияния интенсивного ультразвукового поля на электрический разряд и протекающих при этом плазмохимических реакциях в современной мировой литературе отсутствуют.

Вместе с тем, комбинированное воздействие на жидкую среду упругих ультразвуковых колебаний высокой интенсивности и импульсных или стационарных электрических полей является одним из перспективных путей получения наноразмерных материалов с контролируемыми свойствами, в том числе порошков оксидов металлов. Эта задача весьма актуальна, поскольку синтез наноразмерных материалов является сегодня важнейшей проблемой. С другой стороны, получаемый в кавитирующей жидкой среде акустоплазменный разряд является новым, мало изученным до сих пор физическим явлением, обладающим специфическими электрофизическими и оптическими характеристиками, и его исследование очень интересно как фундаментальная научная задача. В техническом плане такой тип плазмы, помимо интереса к нему как к новому объекту физических исследований, имеет ряд преимуществ как метод синтеза наноматериалов – относительно узкое размерное распределение частиц синтезируемого нанопорошка, специфические состав и свойства получаемых наноматериалов, высокую производительность.

*Получение наноразмерных материалов в акустоплазменном разряде.* Проведенные ранее эксперименты позволили установить, что в жидкости в интенсивном ультразвуковом поле выше порога кавитации может существовать новая форма электрического разряда, характеризующаяся объемным свечением во всем пространстве между электродами и возрастающей вольт-амперной характеристикой, присущей аномальному тлеющему разряду в газе [9]. В таком разряде потенциально возможно осуществить большое количество новых химических реакций [10].

Предварительные эксперименты показали, что в результате обработки в акустоплазменном реакторе жидких углеводородов образуются твердофазные углеродсодержащие продукты, происходят химические превращения в жидкой фазе и образуется водородосодержащий чисто сжигаемый горючий газ, а при возникновении разряда в воде наблюдается гибель микроорганизмов.

При использовании металлических электродов для инициирования и поддержания плазменного разряда в жидкой фазе образуются наночастицы оксида того металла, из которого изготовлены электроды [11].

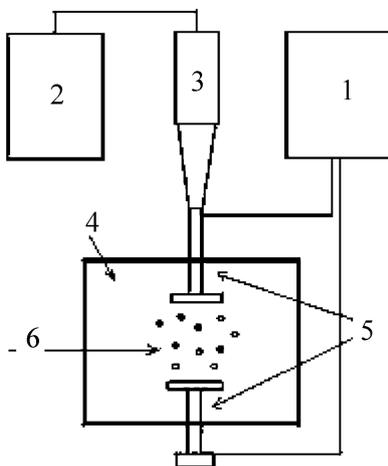


Рис. 1: Схема установки для акустоплазменного синтеза наноматериалов. 1 – блок питания, 2 – ультразвуковой генератор, 3 – магнитострикционный преобразователь, 4 – реакционная камера, 5 – электроды, 6 – зона кавитации и разряда.

Основу установки для синтеза наночастиц оксидов металлов составляют реакционная камера, в которую введены разрядные электроды и ультразвуковой излучатель, трансформаторный генератор высоковольтных импульсов для зажигания разряда, источник питания разряда в жидкости, ультразвуковой генератор, средства управления и контроля электрофизических и акустических характеристик (рис. 1). Камера снабжена диагностическими окнами для наблюдения динамических процессов в оптическом диапазоне видимого свечения разряда и фланцами для ввода контактных датчиков. Такая схема удобна для исследования вольт-амперных характеристик разряда, определения тока обрыва и энергетика зажигания разряда, а также для спектроскопических исследований.

Ультразвуковой генератор (УЗГ) с магнитострикционным преобразователем обеспечивает регулирование выходной акустической мощности до 2 кВт в частотном диапазоне 15–27 кГц. Параметры акустического оборудования позволяют реализовать интенсивность ультразвукового поля в рабочем объеме жидкости до 10 Вт/см<sup>2</sup> и изменять режим кавитации в широких пределах.

При определенных параметрах разрядного электрического контура и интенсивности ультразвукового поля удавалось возбуждать плазменный разряд в кавитационной пузырьково-жидкостной среде, заполняющий всю область между электродами.

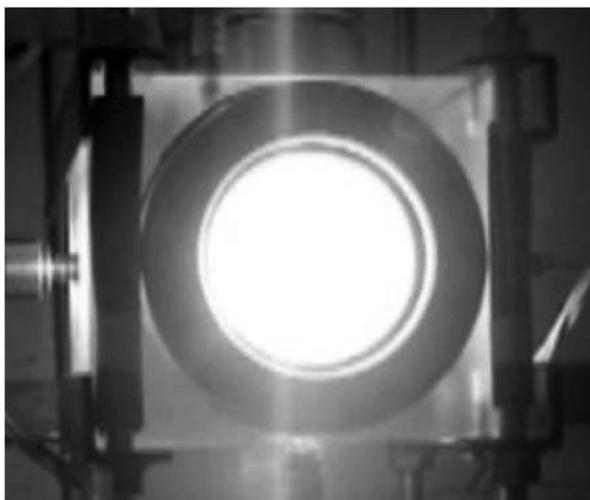


Рис. 2: Свечение плазменного разряда в жидкости с ультразвуковой кавитацией во всем рабочем объёме.

Проведенные предварительные эксперименты показали, что в жидкости в интенсивном ультразвуковом поле выше порога кавитации действительно существует новая форма электрического разряда, характеризующаяся объемным свечением во всем пространстве между электродами (рис. 2) и возрастающей вольт-амперной характеристикой, присущей аномальному тлеющему разряду в газе. Если верна гипотеза о том, что в проведенных экспериментах мы имеем дело с аномальным тлеющим разрядом в пузырьково-жидкостной кавитирующей среде, то можно предложить следующий сценарий развития такого разряда. В среде с развитой кавитацией могут присутствовать множественные неустойчивые пузырьки, у которых на стадии роста многократно увеличивается их радиус, при этом в период отрицательного давления ультразвукового поля давление газа и пара в пузырьках может падать до очень малой величины. Электрическое поле может способствовать выстраиванию таких пузырьков в цепочки с образованием множественных газовых микроканалов в зазоре между электродами, в которых при пониженном давлении газа выполняются условия пробоя Пашена и поддержания аномального тлеющего разряда в этих микроканалах. Эти микроканалы могут быть динамическими образованиями, которые непрерывно рождаются и гибнут в ультразвуковом акустическом и квазистационарном или стационарном элек-

трическом поле, создавая усредненную картину свечения объемного разряда. Такой разряд с развитой поверхностью микроканалов может представлять интерес в плазмохимических исследованиях, т.к. развитая поверхность раздела плазма-гетерогенная система жидкость/газ-пар приводит к увеличению диффузионных потоков химически активных частиц в системе и, соответственно, к образованию наночастиц растворённого в жидкой фазе вещества.

Возможность получения наночастиц различных материалов при разложении жидкости с помощью плазменного разряда была исследована экспериментально. Эксперименты проводились в воде, органических и элементоорганических жидкостях. Одним из исследованных путей получения наночастиц является использование электродов из соответствующего материала (вольфрам, медь, углерод), окисление которых под действием плазменного разряда приводит к образованию суспензии наночастиц соответствующего оксида в жидкой среде.

*Исследование свойств синтезированных наноразмерных частиц оксидов металлов.* На рис. 3 представлены фотографии наночастиц оксида вольфрама и оксида алюминия, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

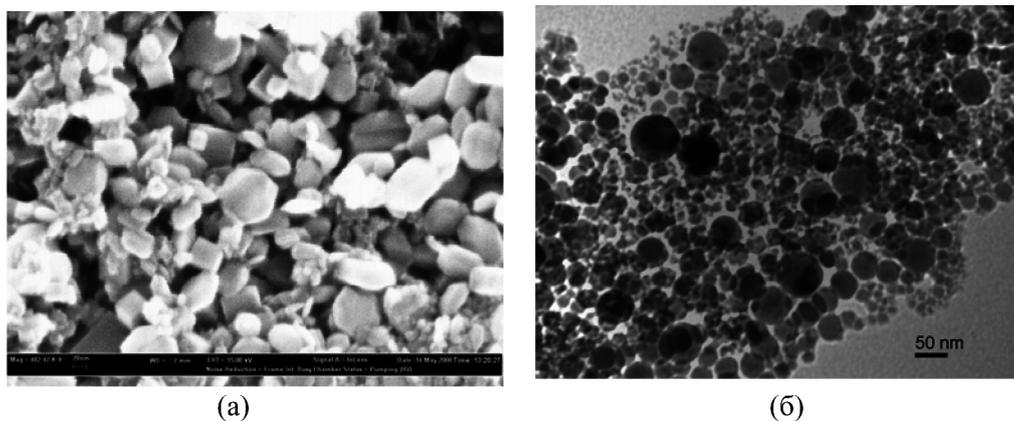


Рис. 3: Фотографии наночастиц оксида вольфрама (а) и оксида алюминия (б).

При интенсивном воздействии ультразвука удавалось получать узкие размерные фракции наночастиц. В ходе предварительных экспериментов была также обнаружена возможность синтезировать наноразмерные материалы типа core-shell. Синтезированные частицы ряда материалов обладают, в частности, интересными оптическими характеристиками, зависящими от интенсивности ультразвукового поля при синтезе. Однако описание таких зависимостей и режимов получения core-shell материалов выходит далеко за рамки настоящего краткого сообщения и будет опубликовано отдельно. Приведём

лишь одну иллюстрацию разницы в свойствах наночастиц, полученных в отсутствие и в присутствии кавитации.

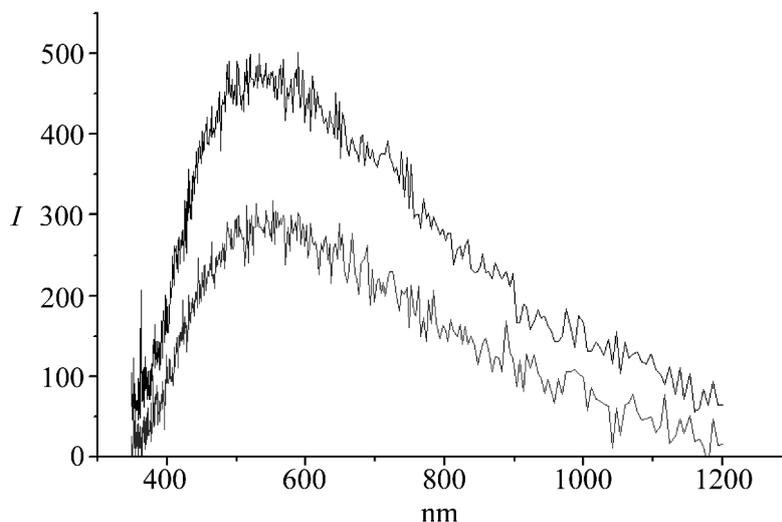


Рис. 4: Спектры фотолюминесценции наночастиц оксида вольфрама, полученных в плазменном разряде под действием ультразвука. Массовые доли частиц одинаковы. Нижняя кривая соответствует интенсивности ультразвука ниже порога кавитации, верхняя кривая — выше порога кавитации.

На рис. 4 показаны спектры фотолюминесценции водных суспензий оксида вольфрама, полученных в плазменном разряде в присутствии ультразвука с интенсивностью, меньшей и большей порога кавитации. Видно, что люминесценция частиц, полученных в присутствии кавитации, сильнее, чем полученных в отсутствие её, и спектр их люминесценции имеет более выраженное длинноволновое крыло.

Разницу в интенсивности люминесценции можно объяснить, по-видимому, разным химическим составом образующегося оксида вольфрама ( $WO_3$  без кавитации и  $WO_{2-3}$  в присутствии кавитации, что способствует большей делокализации электронов в молекулах и следовательно большей интенсивности свечения).

Это согласуется также с различиями свойств поверхности наночастиц оксидов титана и железа, полученных в присутствии и в отсутствие ультразвуковой кавитации, которые были ранее рассмотрены в работах [12–15].

*Выводы.* Таким образом, в ходе данной работы были получены достаточно устойчивые к агрегации и седиментации наночастицы оксидов разных металлов с узким распределением по размерам, стабильные в течение достаточно длительного времени (до 3 месяцев) и со средними размерами частиц 10–50 нм. Свойства таких наночастиц, по-

лученных в плазменном разряде, в разряде с последующей обработкой ультразвуком и в разряде с кавитацией различаются, и эти различия должны быть исследованы в следующих работах.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 14-02-31515-мол\_а, 14-02-00602-а, 14-02-92019ННС\_а.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] И. З. Ясногородский, *Нагрев металлов и сплавов в электролите* (М., Машгиз, 1949), 164 с.
- [2] M. Ishigami, J. Cumings, A. Zettl, and S. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 457 (2000).
- [3] Y. L. Hsin, K. C. Hwang, F. R. Chen, J. J. Kai, *Adv. Mater.* **13**, 830 (2001).
- [4] N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, et al., *Journal of Applied Physics* – September 1, **92**(5), 2783 (2002).
- [5] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, et al., *Chemical Physics Letters* **368**(3-4), 331 (2003).
- [6] E. Shibata, R. Sergiienko, H. Suwa, T. Nakamura, *Carbon* **42**(4), 885 (2004).
- [7] Г. Флинн, *Физика акустической кавитации в жидкостях*. В кн.: *Физическая акустика*/Под ред. У. Мезона (М., Мир, 1967), т. 1Б, с. 7-138.
- [8] R. Balek, S. Pekarek, Z. Bartakova, *Ultrasonics* **44**, 549 (2006).
- [9] О. В. Абрамов, Ю. В. Андриянов, Э. В. Кистерев и др., *Инженерная физика*, № 8, 34 (2009).
- [10] N. Klassen, O. Krivko, V. Kedrov, et al., *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **57**(3), 1377 (2010).
- [11] Н. А. Булычев, М. А. Казарян, Е. С. Гриднева и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **39**(7), 39 (2012).
- [12] R. F. Ganiev, N. A. Bulychev, V. N. Fomin, et al., *Doklady Chemistry* **407**, 54 (2006).
- [13] N. A. Bulychev, E. V. Kisterev, I. A. Arutunov, V. P. Zubov, *Journal of the Balkan Tribological Association* **1**(14), 30 (2008).
- [14] N. A. Bulychev, *Inorganic Materials* **46**(4), 393 (2010).
- [15] N. Bulychev, B. Dervaux, K. Dirnberger, et al., *Macromolecular Chemistry and Physics* **9**(211), 971 (2010).

Поступила в редакцию 10 сентября 2014 г.