Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

5. НАНОХИМИЯ

УДК 535.33; 539.21

Оригинальная статья

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ Al_2O_3 С УГЛЕРОДОМ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Н.А. Алексеенко¹, М.Н. Коваленко², Л.В. Маркова¹, А.П. Зажогин²

¹ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа»

220005, Республика Беларусь, Минск, ул. Платонова, 41

alekseenkon@rambler.ru

²Белорусский государственный университет

220030, Республика Беларусь, Минск, пр-т Независимости, 4

zajogin_an@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.758

Аннотация: Исследованы процессы образования нанодисперсных порошков Al_2O_3 с углеродом в электрической дуге постоянного тока при воздействии дугового разряда между электродом из алюминиевого сплава Д16Т и угольным электродом в атмосфере воздуха. Изучено влияние силы тока дуги на плазменно-дуговой синтез алюминий-углеродного материала, прекурсора для получения полых наночастиц Al_2O_3 . Установлено, что с увеличением силы тока дуги от 4 до 14 А количество продукта увеличивается почти на порядок, несмотря на конкурирующие процессы диссоциации AlO при увеличении температуры от 5000 до 5500 К.

Ключевые слова: Al_2O_3 , субоксиды AlO , электрическая дуга постоянного тока, температура дуги, температура области образования субоксидов алюминия.

1. Введение

В настоящее время нанопорошковые технологии являются одним из самых распространенных направлений в нанотехнологиях. Получаемые с их помощью нанопорошки (НП), находят применение в электронике, медицине, биологии, химическом катализе и других областях науки и техники. НП технологии также используются для конструирования объемных изделий. Поэтому развитие методов синтеза наночастиц (НЧ) с требуемыми свойствами, главными из которых являются размер, форма, химический состав, структура и степень агломерации НЧ, является важной практической задачей [1-3]. Основная проблема в технологии наноматериалов – сохранение у элементов структуры химического состава и размеров, позволяющих относить их к наноструктуре. При взаимодействии НЧ с окружающей средой могут наблюдаться нежелательные химические превращения, агрегация и рост элементов структуры за пределы наноразмеров, приводящие к потере их уникальных свойств.

В современной промышленности в качестве конструкционного материала, обладающего рядом уникальных свойств, таких как высокая

механическая прочность и твердость, термостойкость, химическая инертность, изоляционные свойства широко используется керамика на основе Al_2O_3 . Одним из важных приложений материалов из оксидов алюминия, является создание на основе полых наночастиц Al_2O_3 различных каталитически активных комплексов для науки, медицины и экологии. Полые наночастицы являются уникальной платформой для создания систем доставки лекарств к нужным клеткам [1-3].

2. Постановка задачи и методы исследования

Одним из перспективных методов получения полых наночастиц оксидов алюминия является плазменно-дуговой синтез алюминий-углеродного материала (прекурсора) при использовании электрической дуги постоянного тока между электродами из сплавов алюминия и углерода в атмосфере воздуха [2, 3]. После этого проводят отжиг синтезированного материала в кислородсодержащей среде при атмосферном давлении и температуре 400–950 °С в течение одного часа. Данный метод позволяет получать частицы размером от десятков нанометров до атомных кластеров, а, используя электроды из разных материалов, получать сплавы частиц. Например, был получен сплав меди с никелем [3].

Цель работы состояла в том, чтобы определить условия получения нанопорошков алюминий-углеродного материала (прекурсора) при использовании электрической дуги постоянного тока между алюминиевым и угольным электродами.

В настоящей работе исследования проводили на экспериментальной установке ЭМАС 200Д (производство ЗАО «Спектроскопические системы», Республика Беларусь, Минск) [4]. Спектрометр состоит из трех основных элементов: источника возбуждения спектра, спектрального прибора и регистрирующей части. Анализируемое вещество, помещенное на держатель, с помощью дуги переменного тока переводится в парообразное состояние и возбуждается свечение его паров. Излучение направляется в спектральный прибор, который пространственно разделяет монохроматические составляющие и располагает их в упорядоченную систему по длинам волн. Спектр исследуемого вещества регистрируется с помощью фотодиодной линейки. Вместо традиционного спектрографа, используемого в атомно-эмиссионной спектроскопии, в данной установке используется монохроматор МДР-23, работающий в режиме полихроматора, производящий разложение анализируемого излучения в спектр и проектирующий на детектор участок спектра в спектральном интервале 34 нм. В качестве приемника излучения используется оптический многоканальный анализатор (ОМА). В монохроматоре используется дифракционная решетка с числом штрихов 1200 штр/мм.

Фокусное расстояние 600 мм, обратная линейная дисперсия 1,3 нм/мм. Электронный узел детектора предназначен для приема и оцифровки сигнала с фотодиодной линейки и дальнейшей передачи его в управляющую ЭВМ. С целью снижения шумов фотодиодная линейка охлаждается холодильником на эффекте Пельтье. Питается ОМА от стандартного 220 В напряжения через специальный блок питания. Источником возбуждения спектров служит универсальный генератор UBI-1. Управление режимом регистрации и вывод информации об исследуемом спектре производится с помощью персональной ЭВМ. Программа обеспечивает вычитание первоначально зарегистрированных шумов линейки из суммарного сигнала, регистрируемого после регистрации шумов. Время пересылки зарегистрированной информации одного съема может изменяться от 0,6 с и более. Общее время регистрации определяется количеством съемов.

3. Результаты и обсуждение

Динамика образования субоксидов AlO в плазме электрического разряда исследована с использованием наиболее интенсивных электронно-колебательными полос AlO в эмиссионных спектрах с длиной волны AlO (484,21 нм) и (486,5 нм) при времени горения дуги 15 с (25 съемов по 0,6 с). На рис. 1 а приведена зависимость интенсивности полос AlO от силы тока, на рис. 1 б – отношение интенсивностей полос AlO (486,5 нм) и AlO (484,21 нм).

Рис. 1. Зависимости интенсивности (а) и отношения (б) полос AlO от силы тока электрической дуги постоянного тока.

Образование оксидов алюминия ограничивается строго определенным диапазоном термодинамических параметров: давлением,

температурой, концентрацией продуктов диссоциации в газовой фазе и наличием или отсутствием конденсированной фазы. При температуре более 4800 К обеспечивается практически полная диссоциация оксида алюминия Al_2O_3 до оксидов AlO и Al_2O . Ниже 3000 К степень диссоциации Al_2O_3 составляет менее 1%. По данным экспериментов оксид алюминия Al_2O_3 при плавлении (при $T > 3700$ К) распадается на ионы AlO^+ и AlO^- . Температура кипения AlO 2253 К, а температура разложения 4400 К [1-3].

Спектры излучения молекул, как правило, удаётся наблюдать и анализировать при температурах плазмы не выше $T_{max} \sim 8000 \div 12000$ К. В то же время по оценкам, выполненным на основе отношения интенсивностей спектральных линий Cu (510 нм) к Cu (515 нм), электронная температура на оси рассматриваемой плазменной струи оказывается не ниже 8000 ÷ 10000 К (см. рис. 2 б). В таких условиях присутствие в спектре молекулярной составляющей можно было бы объяснить неравновесностью плазмы. Однако, ввиду высокой электронной плотности, по крайней мере, в центре струи ($n_e > 10^{17} \text{ см}^{-3}$), подобное обстоятельство кажется маловероятным. Поэтому наиболее вероятно, что за молекулярное излучение в момент наибольшего энерговклада преимущественно ответственна периферийная область. Таким образом, излучение молекул, в первую очередь, оказывается полезным для анализа относительно холодных зон дугового разряда.

Молекулярный спектр сложнее атомного. Это связано с тем, что к энергетическим уровням электронного состояния добавляются уровни, отражающие дополнительные степени свободы колебательного и вращательного движения молекулы, что приводит к появлению огромного множества близко расположенных линий и формированию из них молекулярных полос. Положительной особенностью такого усложнения является то, что группировка молекулярных линий не хаотична, а происходит по определённым правилам, отражающим состояние дополнительных молекулярных движений – вращения и колебания. Ещё одна важная особенность заключается в том, что тяжёлые частицы и свободные электроны плазмы влияют на вращение и колебание молекулы с разной степенью эффективности. Поэтому количественная оценка интенсивности этих движений позволяет получить информацию о состоянии плазмы на периферии струи.

В случае регистрации спектрально неразрешенной структуры молекулярного излучения использование температурных методов, аналогичных методу «больцмановской экспоненты», не представляется возможным. Вместо этого температура оценивается посредством сопоставления экспериментально наблюдаемого излучения с моделируемым аналогом, в котором производится последовательный

подбор значений колебательной и вращательной температур до тех пор, пока не будет достигнуто наилучшее (и при этом удовлетворительное) совпадение с экспериментальным спектром. В настоящей работе для оценки температуры периферийной части плазмы, где происходит формирование радикалов AlO использованы результаты работ [5-7]. Совместные результаты, полученные на основе анализа литературных данных, приведены на рис. 2 а. На рис. 2 б, с использованием полученного нами выражения для определения температуры в области образования AlO (в верхней части рис. 2 а) представлены результаты расчета температуры на оси и периферийной области электрической дуги.

Рис. 2. Зависимости: а – температуры плазмы от отношения интенсивности полос 486,5 нм к 484,21 нм радикалов AlO , б – температуры на оси дуги (1) и области образования субоксидов алюминия (2).

Следует отметить, что содержание нитрида в плазме очень мало, что, по-видимому, связано с более низкой его термической устойчивостью. Нитрид алюминия сублимирует без плавления при температуре, равной 2723 К.

4. Заключение

Полученные нами экспериментальные результаты показывают, что для активирования процесса получения из газовой фазы нанодисперсных порошков Al_2O_3 с углеродом в электрической дуге постоянного тока целесообразно использовать низкотемпературную плазму, создаваемую с помощью электрического разряда в реакционной газовой среде. Исследования влияния силы тока дуги на плазменно-дуговой синтез алюминий-углеродного материала, прекурсора для получения полых наночастиц Al_2O_3 показало, что с увеличением силы тока от 4 до 14 А количество продукта увеличивается почти на порядок, несмотря на

конкурирующие процессы диссоциации AlO при увеличении температуры от 5000 до 5500 К.

Библиографический список:

1. **Гусев, А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
2. **Smovzh, D.V.** Synthesis of hollow nanoparticles $\gamma-Al_2O_3$ / D.V. Smovzh, N.A. Kalyuzhnyi, A.V. Zaikovsky, S.A. Novopashin // *Advances in Nanoparticles*. – 2013. – V. 2. – No. 2. – P. 120-124. DOI: 10.4236/anp.2013.22020.
3. **Зайковский, А.В.** Плазменно-дуговой синтез наночастиц оксидов и карбидов вольфрама и алюминия / А.В. Зайковский, А.В. Федосеев, С. З. Сахапов и др. // *Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: физика*. – 2013. – Т. 8. – Вып. 2. – С. 95-101.
4. **Коваленко, М.Н.** Разработка и применение спектральных приборов с многоканальными фотоприемными устройствами / Я.И. Дидковский, М.Н. Коваленко, А.А. Минько, М.Р. Последович // *Вестник БГУ. Серия 1: Физика. Математика. Информатика*. – 2013. – № 3. – С. 20-24.
5. **Пашина, А.С.** Особенности радиального распределения параметров плазмы начального участка сверхзвуковой струи, формируемой импульсным капиллярным разрядом / А.С. Пашина, А.В. Ефимов, В.Ф. Чиннов, А.Г. Агеев // *Прикладная физика*. – 2016. – № 2. – С. 29-35.
6. **Lam, J.** $\gamma-Al_2O_3$ nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids: A plasma analysis / J. Lam, D. Amans, F. Chaput, et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – V. 16. – I. 3. – P. 963-967. DOI: 10.1039/c3cp53748j.
7. **Битюрин, В.А.** Спектральный и кинетический анализ газоразрядной гетерогенной плазмы в потоке смеси Al , H_2O , Ar / В.А. Битюрин, А.В. Григоренко, А.В. Ефимов и др. // *Теплофизика высоких температур*. – 2014. – Т. 52. – Вып. 1. – С. 3-13. DOI: 10.7868/S0040364414010050.

References:

1. **Gusev, A.I.** Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology] / A.I. Gusev. – M.: Fizmatlit, 2005. – 416 p. (In Russian).
2. **Smovzh, D.V.** Synthesis of hollow nanoparticles $\gamma-Al_2O_3$ / D.V. Smovzh, N.A. Kalyuzhnyi, A.V. Zaikovsky, S.A. Novopashin // *Advances in Nanoparticles*. – 2013. – V. 2. – No. 2. – P. 120-124. DOI: 10.4236/anp.2013.22020.
3. **Zaikovsky, A.V.** Plazmenno-dugovoi sintez nanochastits oksidov i karbidov vol'frama i alyuminiya [Arc discharge synthesis of oxides and carbides of tungsten and aluminum] / A.V. Zaikovsky, A.V. Fedoseev, S. Z. Sakhapov i dr. // *Vestnik NSU. Series: Physics*. – 2013. – V. 8. – I. 2. – P. 95-101. (In Russian).
4. **Kovalenko, M.N.** Razrabotka i primenenie spektral'nykh priborov s mnogokanal'nymi fotopriemnymi ustroystvami [Development and application of spectral devices with multichannel photodetectors] / Ya.I. Didkovskii, M.N. Kovalenko, A.A. Min'ko, M.R. Posledovich // *Vestnik BGU. Seriya 1: Fizika. Matematika. Informatika*. – 2013. – № 3. – P. 20-24. (In Russian).

5. **Pashchina, A.S.** Osobennosti radial'nogo raspredeleniya parametrov plazmy nachal'nogo uchastka sverkhzvukovoi strui, formiruemoi impul'snym kapillyarnym razryadom [Features of a radial distribution of plasma parameters at the initial section of a supersonic jet created by the pulsed discharge in a capillary] / A.S. Pashchina, A.V. Efimov, V.F. Chinnov, A.G. Ageev // *Prikladnaya fizika*. – 2016. – № 2. – P. 29-35. (In Russian).
6. **Lam, J.** γ - Al_2O_3 nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids: A plasma analysis / J. Lam, D. Amans, F. Chaput, et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – V. 16. – I. 3. – P. 963-967. DOI: 10.1039/c3cp53748j.
7. **Bityurin, V.A.** Spectral and kinetic analysis of heterogeneous gas discharge plasma in the flow of an Al , H_2O , and Ar mixture / V.A. Bityurin, A.V. Grigorenko, A.V. Efimov, et al. // *High temperature*. – 2014. – V. 52. – I. 1. – P. 1-11. DOI: 10.1134/S0018151X14010052.

Short Communication

PROCESSES OF FORMATION OF NANODISPERSE Al_2O_3 POWDERS WITH CARBON IN A DC ELECTRIC ARC

N.A. Alekseenko¹, M. N. Kovalenko², L. V. Markova¹, A. P. Zajogin¹

¹*Powder Metallurgy Institute named after academician O. V. Roman, Minsk, Belarus*

²*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.758

Abstract: The nanodisperse Al_2O_3 powders formation with carbon in a DC electric arc under the influence of an arc discharge between an D16T aluminum alloy electrode and a carbon electrode in the air atmosphere are studied. The effect of the arc current on the plasma-arc synthesis of an aluminum-carbon material, a precursor for production of hollow Al_2O_3 nanoparticles, was studied. It is found that with an increase in the arc current from 4 to 14 A, the amount of product increases by almost an order of magnitude, despite competing dissociation processes with an increase in temperature from 5000 to 5500 K.

Keywords: Al_2O_3 , AlO suboxides, DC electric arc, arc temperature, temperature of the area of formation of aluminum suboxides.

Алексеенко Наталья Анатольевна – заведующая научно-исследовательской лабораторией электронно-зондового анализа ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа»

Коваленко Максим Николаевич – заведующий научно-исследовательской лабораторией «Спектроскопические системы» физического факультета Белорусского государственного университета
Маркова Людмила Владимировна – заведующая отделением исследований и испытаний материалов ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа»

Зажогин Анатолий Павлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии, физический факультет Белорусского государственного университета

Natalia A. Alekseenko – Head of the Research Laboratory of electronic probe analysis Powder Metallurgy Institute named after academician O.V. Roman

Maxim N. Kovalenko – Head of the Research Laboratory «Spectroscopic systems», Faculty of Physics, Belarusian State University

Ludmila V. Markova – Head of the Department of Materials Research and Testing, Powder Metallurgy Institute named after academician O. V. Roman

Anatoli P. Zajogin – Dr. Sc., Full Professor, Professor of the Department of Laser Physics and Spectroscopy, Faculty of Physics, Belarusian State University

Поступила в редакцию/received: 5.09.2020; после рецензирования/revised: 5.10.2020; принята/accepted 10.10.2020.