

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ, ПУЧКОВ ЧАСТИЦ И ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

УДК 533.924:544.2

ЭВОЛЮЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ В ЖИДКОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

© 2025 г. О. А. Бутусова^а, С. А. Ситников^а, Н. А. Булычев^{а, *}

^аМосковский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, 125993 Россия

*E-mail: nbulychev@mail.ru

Поступила в редакцию 20.07.2024 г.

После доработки 20.07.2024 г.

Принята к публикации 30.07.2024 г.

В данной работе методом плазменного разряда в жидкой фазе (этиленгликоле, воде) под действием интенсивного ультразвука получены наночастицы оксидов алюминия, меди и титана. Разработаны методики создания седиментационно устойчивых водных дисперсных систем наночастиц оксидов меди(II), алюминия и титана(IV). Наночастицы стабилизируются неионогенным поверхностно-активным веществом Tween 85 при его оптимальной концентрации 3 ммоль/л и при содержании оксидов металлов до 0.2 г/л. Показано, что устойчивые дисперсные системы частиц получаются при добавлении ПАВ в исходную систему с последующим разбавлением ее дистиллированной водой и ультразвуковым диспергированием. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что наночастицы оксидов меди, алюминия и титана имеют сферическую форму. Получены высокостабильные дисперсные системы с узким распределением частиц по размерам: 20 нм для Al_2O_3 , 40 нм для CuO и 30 нм для TiO_2 после мембранной фильтрации исходных дисперсных систем. Электрокинетические исследования показали, что поверхность наночастиц оксидов меди, алюминия и титана при стабилизации Tween-85 заряжается отрицательно. Средняя величина ξ -потенциала составила -20 ± 5 мВ. Исследование кинетики роста и устойчивости наночастиц показало, что наночастицы оксида титана при равных условиях имеют большую агрегативную устойчивость по сравнению с оксидами меди и алюминия. Время стабильности полученных образцов составило примерно 1.5 мес.

Ключевые слова: наночастицы, плазма, ультразвук, кавитация, оксиды металлов

DOI: 10.56304/S2079562924060095

ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие электронной техники, медицинской диагностической аппаратуры, инструментальных средств физико-химического анализа стимулирует поиск новых научных и технологических решений, направленных на повышение качества и воспроизводимости измерений, упрощение и удешевление процедур измерения и обслуживания [1–4]. В настоящее время разработано множество различных электронных оптических приборов с высокой разрешающей способностью. Но для этого приборы должны быть правильно откалиброваны. Существует ограниченное количество стандартов для калибрования электронных оптических приборов, например, золи золота, но размер частиц в них достаточно большой. Поэтому вопрос создания стандарта, например, устойчивых в течение долгого времени к агрегации и седиментации дисперсных систем с узким распределением частиц по размерам, со средним размером частиц, не превышающим 100 нм, и с одина-

ковой формой частиц, является очень актуальным [3, 4]. Существует много исследований в этой области с использованием зольей серебра и золота. Вместе с тем, актуальным является создание стандартов, обладающих всеми требуемыми характеристиками, на основе других металлов и их соединений. Важным также является использование стандартных наночастиц для изучения их поведения в природных экосистемах.

В связи с этим, разрабатываемый новый плазмохимический способ синтеза наноматериалов — плазменный разряд в жидкой фазе под действием ультразвуковых колебаний большой интенсивности может оказаться перспективным для решения указанных задач [5, 6]. Широко используемый в современной технике дуговой разряд в водных электролитах является в настоящее время известным видом стационарного плазменного разряда в жидких средах. Однако при наложении интенсивной кавитации доля парогазовой компоненты в жидкости имеет заметную величину, поэтому в фазе разрежения ультразвукового поля, когда дав-

ление в пузырьках заметно уменьшается, условия электрического пробоя в зоне кавитации облегчают возникновение различных форм разряда, от аномально тлеющего до дугового. Изменяя акустические параметры ультразвукового поля, можно влиять на процессы плазменного горения в кавитирующей жидкости [5]. Внутри пузырьков в зоне кавитации находятся пар и газ при высокой температуре и давлении, достаточных для ионизации с высвобождением электронов. Длина свободного пробега электрона значительно меньше длины области кавитации, что позволяет уменьшить разность потенциалов, необходимую для создания плазменного разряда в жидкости. В ряде предыдущих работ было установлено, что этот метод позволяет синтезировать наноразмерные частицы оксидов металлов контролируемой формы с узким распределением по размерам [5–7]. Целью данной работы являлось исследование свойств устойчивых к агрегации и седиментации дисперсных систем наночастиц оксидов меди, титана и алюминия со средним размером частиц менее 100 нм, одинаковой формы и узким распределением частиц по размерам, полученных в плазменном разряде под действием интенсивных ультразвуковых колебаний.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Эксперименты по синтезу наночастиц оксидов металлов проводились по методикам, описанным в работах [5–7]. Для плазмохимического синтеза частиц в качестве среды использовались этиленгликоль и вода. Содержание частиц в полученных дисперсных системах составляло от 2 до 3 г/л. В качестве исходных материалов использовались: металлические стержни Al (ч), Cu (ч), Ti (ч), вода дистиллированная, этиленгликоль (ч), полиэтиленгликоль ПЭГ-1500 (Fluka), Tween-85 (Aldrich). Все реактивы использовались без дополнительной очистки. Для фракционного разделения наночастиц использовались мембраны “Владипор” 0.22 мкм.

Для синтеза наночастиц оксидов меди, алюминия и титана использовали медный, алюминиевый и титановый стержни соответственно. Синтез наночастиц оксидов меди и алюминия проводили плазменным методом в среде этиленгликоля, а наночастиц оксида титана — в водной среде. Малый размер и высокая агрегативная устойчивость наночастиц TiO_2 позволили получить относительно устойчивую водную дисперсную систему без применения каких-либо стабилизаторов. В случае ассоциации наночастиц производилось их ультразвуковое диспергирование мощностью 0.7 Вт/см³ в течение 1 мин. Для фракционирования наночастиц применялась мембрана “Владипор” 0.22 мкм. Мембрана помещалась в одиночную ячейку объемом 10 мл, через которую под давлением сжатого

воздуха пропускали суспензию. Частицы, диаметр которых меньше диаметра пор фильтра, оказывались в фильтрате, а частицы большего диаметра оставались в растворе над мембраной. Скорость фильтрации при избыточном давлении 1.4 атм. составила 0.833 мл/с.

Опробованы две разные методики приготовления дисперсных систем. По одной из них исходная дисперсия разбавлялась дистиллированной водой в 10 раз и обрабатывалась ультразвуком, а затем к ней добавлялось ПАВ. По другой методике к исходной дисперсии добавлялось ПАВ, затем полученная смесь разбавлялась дистиллированной водой в 10 раз, после чего подвергалась ультразвуковому диспергированию.

Полученные наночастицы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе JSM-6700F (Япония). Этот метод исследования объекта с высоким пространственным разрешением основан на получении сигнала, возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом при сканировании поверхности исследуемого объекта остросфокусированным электронным пучком, поэтому метод сканирующей электронной микроскопии позволяет выборочно оценить размер и форму частиц, но он не дает общей картины распределения частиц по размерам в растворе. Это связано с необходимостью очистки суспензии от стабилизатора и ее высушивания перед исследованием на микроскопе. По этой причине получить фотографии отдельных частиц суспензий со средним диаметром частиц менее 10 нм практически не удастся, но возможно оценить размер и форму образовавшихся агрегатов, а также частиц, их составляющих.

С помощью метода динамического светорассеяния можно оценить размер частиц в водных дисперсных системах, стабилизированных поверхностно-активными соединениями. Для этих целей был использован прибор Zetasizer Nano (Malvern Instruments). Прибор предназначен для определения размера частиц и для измерения значения дзета-потенциала частиц, который определяет возможность и скорость перемещения дисперсной фазы относительно дисперсионной среды, интенсивность электрокинетических явлений, устойчивость золь и разрушение дисперсных систем электролитами.

Для определения размера микрочастиц в системе, проводились дополнительные измерения на приборе Ласка-1К. Этот прибор предназначен для измерения дисперсных параметров суспензий, эмульсий и порошкообразных материалов методом малоуглового лазерного светорассеяния. Диапазон измерений размеров частиц 0.5–50 мкм. Программное обеспечение прибора позволяет строить интегральные и дифференциальные кривые, а также определять средний размер частиц.

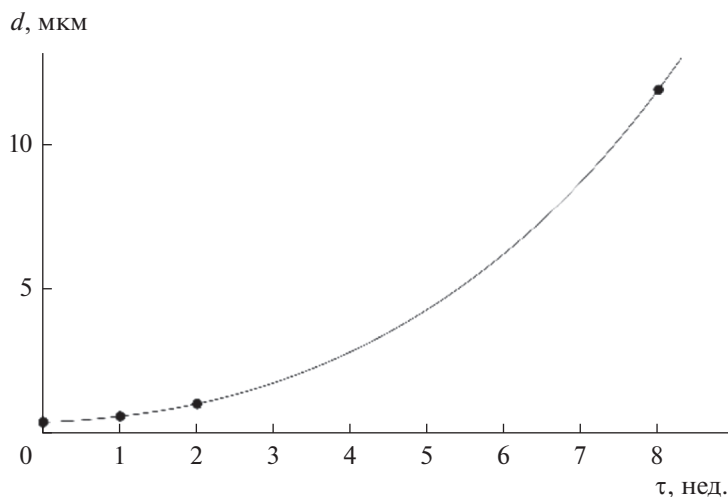


Рис. 1. Эволюция дисперсной системы Al_2O_3 в этиленгликоле с добавлением ПЭГ-1500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для стабилизации дисперсных систем наночастиц были использованы два неионогенных ПАВ (ПЭГ-1500 и Tween-85). На рис. 1–3 приведены результаты этих исследований. На первом этапе были приготовлены три образца с Al_2O_3 . Первый из них (рис. 1) был получен десятикратным разбавлением суспензии Al_2O_3 в этиленгликоле с последующим добавлением ПЭГ-1500. Второй образец (рис. 2) был приготовлен путем десятикратного разбавления суспензии Al_2O_3 в этиленгликоле и последующим добавлением Tween-85 в количестве 10 ммоль/л. Обе суспензии перед добавлением в них стабилизатора обрабатывались ультразвуком. Для третьего образца (рис. 3) технология приготовления была изменена. Он так же, как и второй, был приготовлен путем десятикратного разбавления исходной суспензии Al_2O_3 в этиленгликоле, добавления Tween-85 количестве 10 ммоль/л и обработки ультразвуком, но последовательность вышеперечисленных действий была изменена. Tween-85 добавлялся перед разбавлением суспензии, а не после, обработка ультразвуком происходила после добавления стабилизатора. Образец с ПЭГ-1500, приготовленный по той же технологии, что и третий образец, оказался нестабильным, и через неделю произошло его осаждение. Исследования образцов, стабилизированных ПЭГ 1500 и Tween-85, проводились в течение двух месяцев. В системе Al_2O_3 – ПЭГ-1500 – вода (рис. 1) происходило образование крупных, до 2 мкм, агрегатов, в течение 8 недель их размер стремительно увеличивался и достигал 12 мкм. В этой связи ПЭГ-1500 в качестве стабилизатора далее не применялся. В системе Al_2O_3 – Tween-85 – вода, где стабилизатор добавлялся после разбавления (рис. 2), также происходило образование крупных агрегатов со сред-

ним диаметров более 1 мкм. С течением времени их средний диаметр достигал 4,67 мкм, что сделало нецелесообразной дальнейшую работу с образцом. Наилучшие результаты показала система Al_2O_3 – Tween-85 – вода, где стабилизатор добавлялся до разбавления дисперсии, а не после (рис. 3). Здесь наблюдалось довольно узкое распределение частиц по размерам в пределах 30 нм в течение достаточно длительного времени (1,5 мес.).

По результатам этих исследований в качестве стабилизатора был выбран Tween-85, при этом добавлялся он перед разбавлением образца водой и обработкой его ультразвуком. Таким образом, была создана методика приготовления устойчивых к агрегации суспензий. Она заключается в предварительном добавлении стабилизатора, например Tween-85, к исходной взвеси наночастиц в воде или этиленгликоле, после чего смесь разбавляли дистиллированной водой в 10 раз и подвергали ультразвуковому диспергированию.

Исследование исходных частиц методом электронной микроскопии показало, что, во-первых, при плазменном синтезе получаются частицы сферической формы, а во-вторых, при агрегации они не укрупняются в размерах, а образуют составные агрегаты (рис. 4). Это и делало возможным дальнейшую работу с ними после обработки суспензии ультразвуком [8–10].

На основе этих исследований было сделано предположение, что по данной методике можно работать и с порошками оксидов металлов, полученными в плазменном разряде. Были приготовлены суспензии TiO_2 в воде следующим способом: исходную суспензию TiO_2 в воде высушили, затем сухой TiO_2 добавили в 10 мМ раствор Tween-85, и полученную суспензию обработали ультразву-

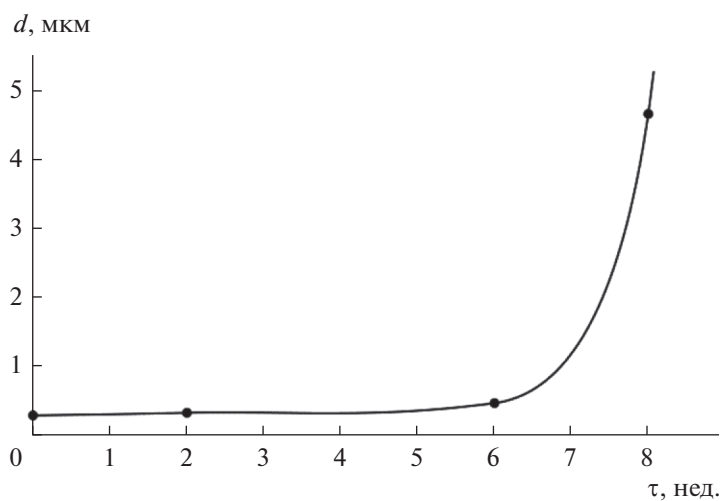


Рис. 2. Эволюция дисперсной системы Al_2O_3 в этиленгликоле с добавлением Tween-85.

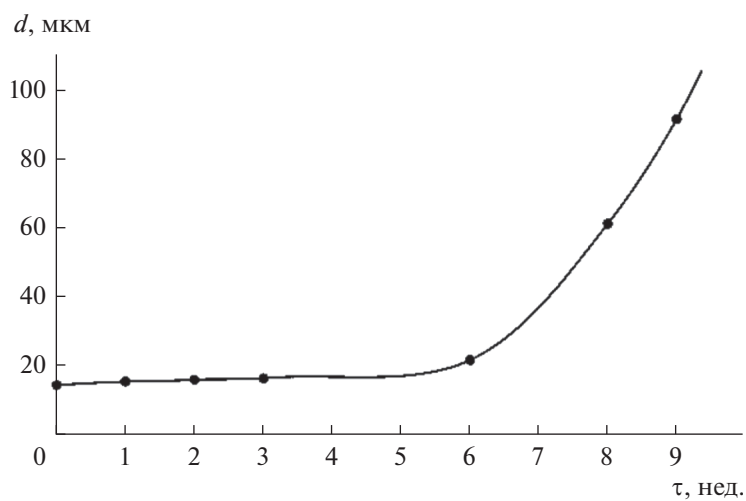


Рис. 3. Эволюция дисперсной системы Al_2O_3 в этиленгликоле с добавлением Tween-85 перед разбавлением суспензии, с последующей обработкой ультразвуком.

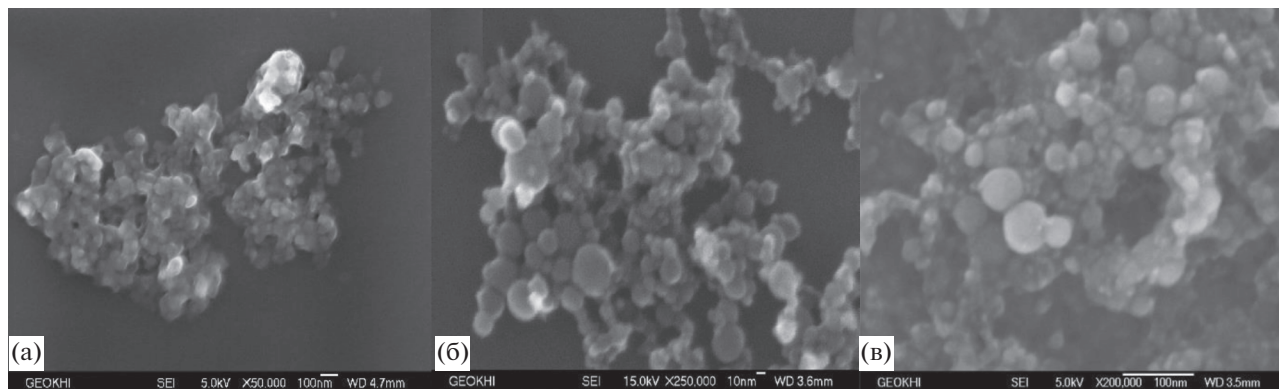


Рис. 4. Результаты исследований методом сканирующей электронной микроскопии структуры частиц исходных суспензий: CuO в этиленгликоле (а), TiO_2 в воде (б) и Al_2O_3 в этиленгликоле (в).

ком. Содержание TiO_2 составило 0.34 г/л. Сравнение кинетики роста размера частиц показало, что устойчивую к агрегации дисперсную систему можно приготовить как из исходной суспензии, так и из высушенной и затем восстановленной.

В полученных дисперсных системах находились частицы разных размеров, от 10 нм до нескольких микрометров. Для получения более узкого распределения частиц по размерам применялось фракционирование. Для фильтрации в работе использовалась одноступенчатая установка с пористой полимерной мембраной “Владипор” с диаметром пор 0.22 мкм. Фракционному разделению был подвергнут нанодисперсный оксид меди, стабилизированный Tween-85 в воде. Решено было сузить распределение частиц по размерам до 30–50 нм. Раствор был исследован спустя неделю на приборе Zetasizer Nano вместе с исходным. Измерения показали, что распределение частиц по размерам в фракционированном растворе значительно сузилось по сравнению с исходным, преобладают частицы размером 40 нм.

Изучена зависимость среднего размера частиц Al_2O_3 , TiO_2 и CuO от концентрации Tween-85. Определена оптимальная концентрация стабилизатора. Показано, что существенное уменьшение размера частиц происходит при концентрациях Tween-85 от 2.5 до 4 ммоль/л. Таким образом, оптимальной можно считать концентрацию 3 ммоль/л Tween-85.

Исследовано влияние концентрации Tween-85 на ξ -потенциал частиц Al_2O_3 , TiO_2 и CuO . Были сделаны две серии измерений одних и тех же образцов с интервалом в одну неделю. Средняя величина ξ -потенциала составила -20 ± 5 мВ. Использовался Tween-85 — неионогенное ПАВ, поэтому на ξ -потенциал увеличение его концентрации практически не влияет. Очевидно, что при высоких концентрациях Tween-85 со временем происходит увеличение значения ξ -потенциала, что косвенно говорит о протекании полимолекулярной адсорбции ПАВ [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном исследовании применен метод плазменного разряда [11–19] и разработаны соответствующие методики. В ходе работы были получены устойчивые к агрегации и седиментации дисперсные системы наночастиц оксидов меди, алюминия и титана, устойчивые в течение достаточно длительного времени (до 2 мес.) и со средним размером частиц менее 100 нм. Отработана методика получения таких дисперсных систем; путем исследования концентрационных зависимостей была определена оптимальная концентрация стабилизатора, в качестве которого был выбран Tween-85. Полученные водные дис-

персные системы наночастиц оксидов металлов смогут найти достаточно широкое применение в стандартизации и калибровке высокоточных оптических приборов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Xia Y.N., Yang P.D., Sun Y.G., Wu Y.Y., Mayers B., Gates B., Yin Y.D., Kim F., Yan H.Q. // *Adv. Mater.* 2003. V. 15 (5). P. 353–389.
2. Rehman S., Asiri S.M., Khan F.A., Jermy B.R., Khan H., Akhtar S., Qurashi A. // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4 (14). P. 4013–4017.
3. Cao N., Xie X., Zhang Y., Zhao Y., Cao L., Sun L. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. V. 34. P. 9–13.
4. Devi R.K., Muthusankar G., Gopu G., Berchmans L.J. // *Colloids Surf. A.* 2020. V. 598. P. 124825.
5. Bulychev N.A., Kazaryan M.A. et al // *Bull. Lebedev Phys. Inst.* 2012. V. 39. P. 214–220.
6. Burkhanov I.S., Chaikov L.L., Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Krasovskii V.I. // *Bull. Lebedev Phys. Inst.* 2014. V. 41. P. 297–304.
7. Klassen N., Krivko O., Kedrov V., Shmurak S., Kiselev A., Shmyr'ko I., Kudrenko E., Shekhtman A., Bazhenov A., Fursova T., Abramov V., Bulychev N., Kisterev E. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2010. V. 57 (3). P. 1377–1381.
8. Bulychev N., Dervaux B., Dirnberger K., Zubov V., Du Prez F.E., Eisenbach C.D. // *Macromol. Chem. Phys.* 2010. V. 9 (211). P. 971–977.
9. Ioni Y., Sapkov I., Kirsanova M., Dimiev A.M. // *Carbon*. 2023. V. 212 P. 118122.
10. Ioni Y., Khamidullin T., Sapkov I., Brysko V., Dimiev A.M. // *Carbon Lett.* 2024.
11. Кузенов В.В., Рыжков С.В. // *Теплофиз. выс. темп.* 2021. Т. 59 (4). С. 492–501.
12. Кузенов В.В., Рыжков С.В. // *Probl. At. Sci. Tech.* 2013. V. 86 (4). P. 103–107.
13. Рыжков С.В. // *Probl. At. Sci. Tech.* 2010. V. 4 (7). P. 105–110.
14. Кузенов В.В., Рыжков С.В., Varaksin A.Yu. // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. P. 5538.
15. Кузенов В.В., Рыжков С.В. // *Comput. Therm. Sci.* 2021. V. 13. P. 45–56.
16. Кузенов В.В., Рыжков С.В., Varaksin A.Yu. // *Appl. Sci.* 2022. V. 12. P. 3610.
17. Кузенов В.В., Рыжков С.В. // *Probl. At. Sci. Tech.* 2013. V. 1 (83). P. 12–14.
18. Рыжков С.В. // *Appl. Sci.* 2023. V. 13 (21). P. 6658.
19. Кузенов В.В., Рыжков С.В., Varaksin A.Yu. // *Mathematics*. 2022. V. 10. P. 2130.

Evolution of Dispersed Systems of Metal Oxides Nanoparticles Obtained in a Plasma Discharge in Liquids Under the Effect of Ultrasound

O. A. Butusova¹, S. A. Sitnikov¹, and N. A. Bulychiev¹, *

¹ *Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia*

**e-mail: nbulychiev@mail.ru*

Received July 20, 2024; revised July 20, 2024; accepted July 30, 2024

Abstract—In this work, nanoparticles of aluminum, copper and titanium oxides have been obtained in a plasma discharge in the liquid phase (ethylene glycol, water) under the influence of intense ultrasound. Particular procedures have been developed for creating sedimentation-stable aqueous dispersed systems of nanoparticles of copper(II), aluminum, and titanium(IV) oxides. Nanoparticles are stabilized by the nonionic surfactant Tween 85 at its optimal concentration of 3 mmol/L and with a metal oxide content up to 0.2 g/L. It has been shown that stable dispersed systems of particles are obtained by adding a surfactant to the initial system, followed by diluting it with distilled water and ultrasonic dispersion. Scanning electron microscopy has shown that nanoparticles of copper, aluminum and titanium oxides have a spherical shape. Highly stable dispersed systems with a narrow particle size distribution have been obtained: 20 nm for Al₂O₃, 40 nm for CuO, and 30 nm for TiO₂ after membrane filtration of the initial dispersed systems. Electrokinetic studies have shown that the surface of nanoparticles of copper, aluminum and titanium oxides becomes negatively charged when stabilized by Tween-85. The average ξ -potential value is $-(20 \pm 5)$ mV. The study of the kinetics of growth and stability of nanoparticles has showed that titanium oxide nanoparticles have higher aggregation stability compared to copper and aluminum oxides under the same conditions. The stability time of the obtained samples is approximately 1.5 months.

Keywords: nanoparticles, plasma, ultrasound, cavitation, metal oxides