V. V. Ivanov, A. A. Efimov, D. A. Mylnikov, A. A. Lizunova, A. V. Bagazeev, I. V. Beketov, S. V. Shcherbinin, High-efficiency synthesis of nanoparticles in a repetitive multigap spark discharge generator,
Pisma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 2016, Volume 42, Issue 16, 95–101

04;06;08

Высокопроизводительное получение наноразмерных частиц в импульсно-периодическом многозазорном газоразрядном генераторе

© *В.В. Иванов* [1,2], *А.А. Ефимов* [1], *Д.А. Мыльников* [1], *А.А. Лизунова* [1], *А.В. Багазеев* [2], *И.В. Бекетов* [2], *С.В. Щербинин* [2]

[1] Московский физико-технический институт, Долгопрудный
[2] Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: mylnikov.da@yandex.ru

Поступило в Редакцию 24 ноября 2015 г.

Предложен метод получения аэрозольных наночастиц в импульсно-периодическом многозазорном газоразрядном генераторе с 12 межэлектродными промежутками и электродами из олова при частоте следования разрядных импульсов 2.5 kHz. Достигнута высокая массовая производительность газоразрядного генератора до 9 g/h при синтезе в атмосфере воздуха наночастиц оксида олова с характерными размерами первичных частиц в диапазоне 5–10 nm и размерами их агломератов порядка 50 nm.

Получение наноразмерных частиц металлов, сплавов и их соединений в процессах электроэрозионного износа электродов в импульсном газовом разряде в коротких межэлектродных промежутках — сравнительно молодой и перспективный метод для синтеза слабо агломерирующих наночастиц сверхмалых размеров в диапазоне 2–10 nm [1]. Устройства для реализации этого метода известны как импульсные газоразрядные генераторы. Размеры наночастиц, синтезируемых в данных генераторах, в несколько раз меньше, чем характерные размеры частиц, получаемых известными методами газофазного синтеза, например, электрического взрыва проволок [2], плазменного синтеза [3] и лазерного испарения мишеней [4]. Недавно была опубликована работа о получении в импульсном газоразрядном генераторе кластеров серебра с размерами вплоть до нескольких атомов [5]. Вместе с тем существенным недостатком данного метода по сравнению с другими остается его низкая производительность при генерации частиц столь малых размеров, составляющая порядка $10^{-8}-10^{-7}$ g за один разрядный импульс в межэлектродном промежутке при энергии импульсного разряда порядка 100 mJ. При этом путь с повышением энергии импульсного разряда для увеличения производительности оказывается непродуктивным, поскольку приводит к значительному увеличению среднего размера получаемых частиц.

С целью увеличения производительности газоразрядных генераторов наночастиц в последние годы начал разрабатываться подход, основанный на идее увеличения частоты следования разрядных импульсов в межэлектродном промежутке, обдуваемом высокоскоростным потоком газа для быстрого восстановления электрической прочности промежутка. В первоначальной конструкции генераторов разрядный импульс включался по механизму самопробоя межэлектродного промежутка [6]. Принципиальными недостатками такой конструкции оказались: ограничение частоты следования разрядных импульсов значением 300 Hz и нестабильность амплитуды разрядного тока от импульса к импульсу, приводящая к нестабильности размеров получаемых наночастиц и уширению их распределения по размерам. В последней более сложной конструкции газоразрядного генератора с одним разрядным промежутком удалось реализовать высокие частоты следования управляемых разрядных импульсов до 10 kHz со стабильной энергией импульса [7]. В нашей предшествующей работе был предложен еще один подход для повышения производительности синтеза наночастиц в импульсном газоразрядном генераторе путем увеличения числа межэлектродных промежутков, включаемых последовательно в единый разрядный контур [8]. Данный подход был успешно реализован в конструкции газоразрядного генератора с тремя последовательными межэлектродными промежутками, работа которого исследована при частотах следования разрядных импульсов тока до 8 Hz. Экспериментально показаны дополнительные преимущества генератора такой конструкции в сравнении с генераторами с одним межэлектродным промежутком, состоящие, во-первых, в стабильности размеров получаемых наночастиц и, во-вторых, в более высоком энергетическом КПД генератора благодаря возрастанию доли энергии, выделяемой непосредственно в межэлектродных промежутках.

В настоящей работе с целью увеличения производительности получения наноразмерных частиц в импульсном газоразрядном генераторе нами предложено объединение двух подходов — реализация в

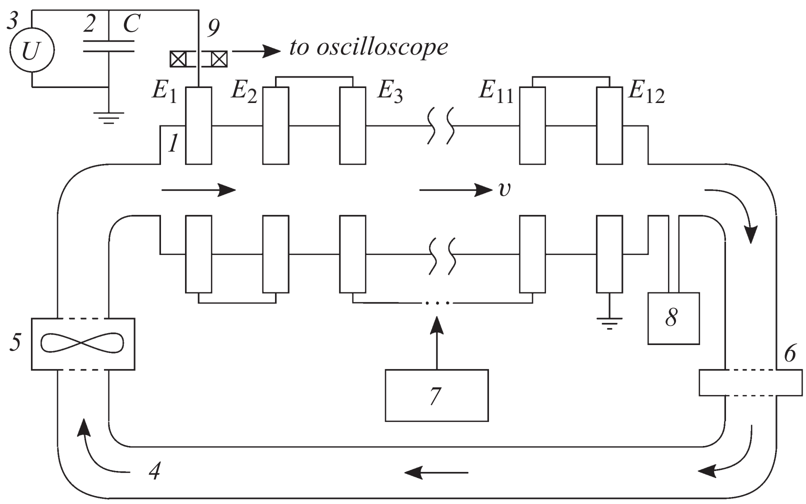

Рис. 1. Схема импульсно-периодического газоразрядного генератора.

одном устройстве большой частоты следования разрядных импульсов и большого количества последовательно включенных межэлектродных промежутков. Данный комбинированный подход можно охарактеризовать повышением количества межэлектродных разрядных импульсов в генераторе путем повышения их плотности во времени (путем увеличения частоты) и в пространстве (путем увеличения количества последовательных межэлектродных промежутков).

В исследовании использовали импульсно-периодический газоразрядный генератор с 12 последовательно включенными парами разрядных электродов E_1-E_{12}, принципиальная схема которого представлена на рис. 1. Межэлектродные промежутки всех пар электродов располагались равномерно в объеме газоплотной разрядной камеры *1*, где происходит синтез наночастиц в процессах импульсного газового разряда между электродами. Электроды были изготовлены из олова в форме круглых цилиндров диаметром 6 mm, межэлектродные промежутки во всех парах устанавливались одинаковыми в диапазоне 0.5–2.0 mm. Импульсный газовый разряд формировался одновременно во всех последовательно включенных межэлектродных промежутках посредством управляемого включения разряда емкостного накопителя энергии *2*

($C = 12\,\mathrm{nF}$), заряженного до заданного напряжения $U = 4{-}16\,\mathrm{kV}$ с помощью зарядного устройства *3*. Разрядные импульсы тока, измеряемые с помощью пояса Роговского *9*, описываются колебательно-затухающей функцией с частотой около 1 MHz и характерным временем затухания порядка $5\,\mu\mathrm{s}$. Зарядка и управляемый разряд емкостного накопителя энергии производились с частотой 2.5 kHz, задаваемой зарядным устройством. Управление включением разряда накопителя осуществлялось путем подачи импульса напряжения от блока управления *7* на средний электрод по методике включения многозазорных разрядников с короткими промежутками, ранее разработанной в [9].

В процессе импульсно-периодических разрядов в газовых межэлектродных промежутках производится обдув каждой пары электродов направленным потоком газа со скоростью порядка $v = 15\,\mathrm{m/s}$, что обеспечивает закалку и удаление из межэлектродного пространства продуктов электрической эрозии электродов в виде аэрозольных наночастиц. Одновременно интенсивный обдув обеспечивает восстановление электрической прочности газового промежутка перед последующим разрядным импульсом. В качестве рабочего газа в экспериментах использовали сухой очищенный воздух, циркулирующий в замкнутом газовом контуре, включающем разрядную камеру *1* и транспортный газопровод *4*. Проходной диаметр газопровода составлял 50 mm, что достаточно для существенного ограничения агломерации наночастиц в процессе их переноса в составе аэрозоля из разрядной камеры к фильтру сбора *6* и к анализатору аэрозолей *8*. Непрерывная циркуляция газового потока в замкнутом газовом контуре с требуемой скоростью обеспечивалась компрессором *5*.

Синтезируемые наночастицы характеризовали как в потоке внутри газопровода с помощью анализатора аэрозолей, так и посредством анализа собранных на фильтре проб. В потоке измеряли распределения концентраций аэрозольных наночастиц по размерам в диапазоне размеров от 2 до 200 nm анализатором аэрозолей *7* (ДАС 2702, АэроНаноТех) [10]. На рис. 2 представлена такая зависимость для наночастиц, синтезированных с использованием электродов из олова при мощности газоразрядного генератора 300 W. Для полученных частиц характерна малая дисперсия размеров при среднечисленном значении 49 nm. Получаемые данным методом размеры характеризуют именно агломераты наночастиц в аэрозольном потоке.

Собранные на фильтре пробы исследовали в просвечивающем электронном микроскопе (JEM-2100, JEOL). Анализ полученных с разным

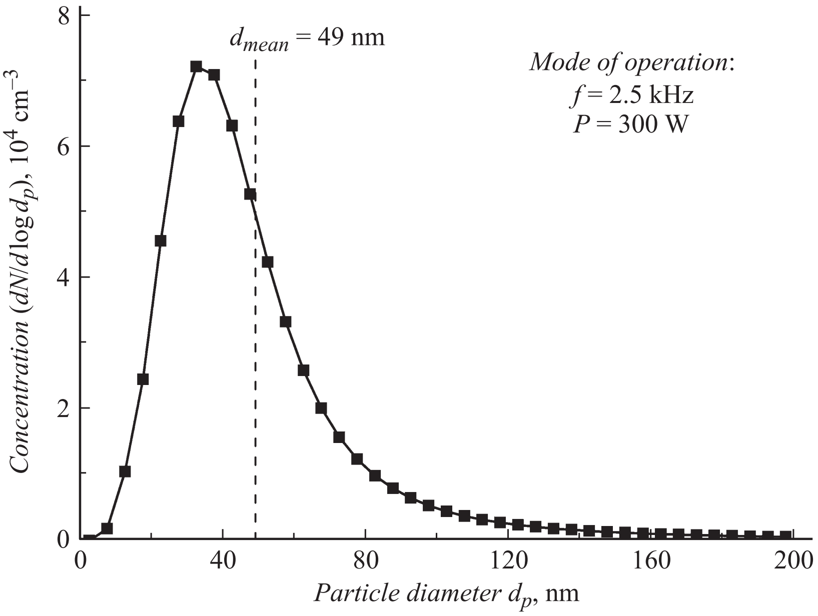

Рис. 2. Распределение концентраций аэрозольных наночастиц в потоке по размерам при электрической эрозии электродов из Sn в атмосфере воздуха.

увеличением изображений (рис. 3, a, b) указывает на доминирование наночастиц с размерами порядка 5–10 nm, которые объединяются в агломераты с характерными размерами порядка 50 nm, что согласуется с данными поточного анализа. Видимые на изображениях наночастицы можно считать первичными частицами, синтезированными в межэлектродных промежутках, их объединение в агломераты происходит по мере транспортировки к месту сбора. У части частиц наблюдается огранка, часть имеет сферическую форму, причем для многих частиц видна структура кристаллографических плоскостей (рис. 3, b). На картине электронной дифракции (вставка на рис. 3, b) отчетливо видны кольца, формируемые расплывчатыми точечными рефлексами, что указывает на доминирование кристаллической фазы в массиве наночастиц. Исследования методом рентгеновской дифракции (D8 DISCOVER) уточнили количественный и фазовый состав наночастиц, представляющий собой *a* *b*

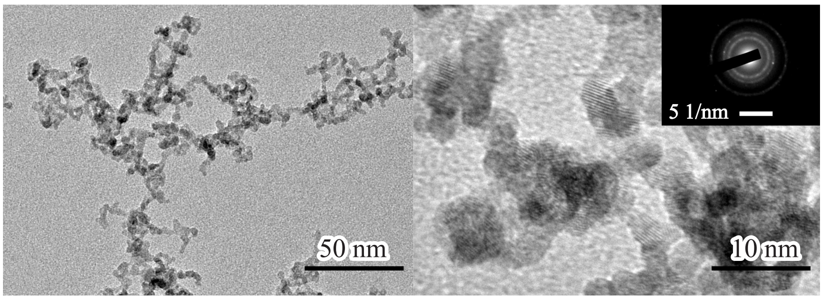

Рис. 3. ПЭМ-изображения при двух увеличениях (*a*, *b*) для наночастиц, полученных при электрической эрозии электродов из Sn в атмосфере воздуха. На вставке (*b*) — картина электронной дифракции.

оксид олова SnO_2 в количестве 94 wt%, закись олова SnO — 4 wt% и металл Sn — 2 wt%. Средний размер первичных наночастиц оксида олова также оценивался из измерений площади удельной поверхности методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера), равной 62 m^2/g, что в пересчете на средний размер наночастиц дает 14 nm. Данное значение размера несколько завышено, поскольку многие наночастицы сильно агрегированы со значительной площадью контактной поверхности (рис. 3, *a*).

Для получения сверхмалых наночастиц оксида олова с описанными выше параметрами достигнута высокая массовая производительность газоразрядного генератора 9 g/h при частоте разрядных импульсов 2.5 kHz. Масса собранного на фильтре порошка определялась посредством взвешивания.

В заключение подчеркнем, что в результате представленного исследования разработаны физико-технические принципы высокопроизводительного синтеза наночастиц в импульсно-периодическом многозазорном газоразрядном генераторе, позволяющем получать массовый выход частиц нанометрового размера на порядок выше, чем у известных устройств. Это стало возможным благодаря реализации объединения двух подходов — включению 12 последовательно соединенных разрядных промежутков и использованию устройства, способного генерировать периодические импульсы тока с частотой до 2.5 kHz. Достигнутая высокая производительность синтеза наночастиц сверхмалых размеров открывает широкий спектр возможностей для создания и использования подобной технологии в промышленных целях, например в электронике и точном машиностроении для аэрозольной струйной печати. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00190).

Список литературы

[1] *Feng J., Biskos G., Schmidt-Ott A.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. Art. N: 15788.
[2] *Котов Ю.А.* // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 40.
[3] *Vollath D.* // J. Nanopart. Res. 2008. V. 10. N 1. P. 39–57.
[4] *Osipov V.V.* et al. // Laser Phys. 2006. V. 16. N 1. P. 116–125.
[5] *Maisser A.* et al. // Aerosol Sci. Technol. 2015. V. 49. N 10. P. 886–894.
[6] *Meuller B.O.* et al. // Aerosol Sci. Technol. 2012. V. 46. N 11. P. 1256–1270.
[7] *Pfeiffer T.V., Feng J., Schmidt-Ott A.* // Adv. Powder Technol. 2014. V. 25. N 1. P. 56–70.
[8] *Ефимов А.А.* и др. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 23. С. 51.
[9] *Месяц Г.А.* Импульсная энергетика и электроника. М.: Наука, 2004. 705 с.
[10] *Julanov Yu.V., Lushnikov A.A., Zagaynov V.A.* // Atmos. Res. 2002. V. 62. N 3–4. P. 295–302.