

# ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ В ЖИДКОСТИ

*А.В. Артёмов<sup>2</sup>, В.А. Жильцов<sup>1</sup>, Ю.А. Крутяков<sup>1</sup>, М.Н. Иванов<sup>2</sup>, А.В. Переславцев<sup>1</sup>,  
М.В. Петрова<sup>2</sup>, А.В. Тимофеев<sup>1</sup>, О.В. Шеляков<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>РНИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия;*

*<sup>2</sup>АНО “Национальный комитет по науке и промышленности”, Москва, Россия*

*E-mail: pere@bk.ru*

Рассматривается электрический разряд в жидкости, анализируются условия его существования. Приводятся условия получения наночастиц металлов с помощью электрического разряда в жидкости. Приведено описание реактора и рассмотрены синтетические аспекты получения наночастиц на примере золы меди.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Возрастающая потребность миниатюризации и совершенствования технологических процессов на протяжении последних лет привела к значительному увеличению числа исследовательских работ, посвященных получению и свойствам металлических наночастиц. Благодаря редкому сочетанию ценных качеств, таких как высокоразвитая поверхность, наличие интенсивных полос поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра, высокой антибактериальной активности и многим другим, они являются превосходным материалом для создания электронных, оптических, сенсорных устройств нового поколения [1]. Получение органозолей металлов с помощью электрического разряда впервые предложено Бредигом и Сведбергом [2,3], и этот метод получил название электроконденсационного, с помощью которого проведен широкий круг исследований по получению гидро- и органозолей металлов [2-4]. В приведенных работах описан процесс получения наночастиц металлов из исходного порошка с размером частиц 30...100 нм при помощи электрического разряда в жидкости, при котором имеется контакт электродов, на которые подается напряжение (синусоидальное или импульсное) с частицами исходного порошка. При таком подходе конверсия грубодисперсного металла в высокодисперсное состояние не превышает 3...5%. Вместе с тем, анализ основных физических закономерностей, имеющих место при электрическом разряде в жидкости, содержащей частицы металла, открывает пути к поиску более перспективных подходов к получению золей металлов.

## 2. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В ЖИДКОСТИ

### 2.1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РАЗРЯД В ЖИДКОСТИ

Конструкции устройств для осуществления электрического разряда в жидкости весьма многообразны. Так в [5] разряд зажигался между

двумя цилиндрическими электродами. В [4,6] электроды имели вид плоских дисков. На поверхности одного из них, для облегчения зажигания разряда, имелось множество иголок, расположенных на нем по спирали и обращенных остриями к другому электроду. Во всех этих устройствах жидкость приводилась в движение. В [5] один из цилиндрических электродов мог осциллировать вдоль оси и вращаться вокруг нее. В [6] диск, к которому были прикреплены иголки, вращался. Эксперименты показали, что для успешной работы устройства, описанного в [4], также необходимо вращение заостренных электродов.

Имеется ряд факторов, благодаря действию которых разряды в движущейся жидкости являются предпочтительными, в особенности для получения наночастиц. Движение жидкости выносит наночастицы из зоны разряда, где температура жидкости повышена, что замедляет их рост. В пользу этого утверждения свидетельствуют результаты экспериментов [5]: было показано, что снижение температуры всего на 20 К приводит к уменьшению среднего размера наночастиц втрое с 220 до 70 нм. Столь сильное влияние вариаций температуры объяснялось существованием потенциального барьера на поверхности наночастицы, который надо преодолеть атомам распыляемого вещества, чтобы осесть на её поверхности. Лишь наиболее энергичные атомы из «хвоста» максвелловского распределения по энергиям могут преодолеть данный барьер. Естественно, что их число резко (экспоненциально) падает с уменьшением температуры.

Для зажигания разряда в жидкости существенно, что в неоднородных нестационарных течениях повышается вероятность возникновения пузырьков. Действительно, в соответствии с уравнением Бернулли в таких течениях давление меняется во времени и пространстве. Понижение давления облегчает выделение растворенных газов и парообразование. Естественно, что вариации давления возникают также при возбуждении в жидкости звуковых (ультразвуковых) колебаний. В [5] ультразвуковые колебания возбуждались посредством осцилляций одного из электродов.

Пузырьки легче возникают на твердых

поверхностях, так как в этом случае сила поверхностного натяжения действует лишь на ту часть поверхности, которая граничит с жидкостью. Поэтому при возникновении такого пузырька газа (пара) приходится производить меньшую работу против сил поверхностного натяжения, в результате вероятность его появления повышается.

В то время как в [5, 6] наночастицы получались из цельных металлических образцов, используемых в качестве электродов, в [4] диспергируемое вещество предварительно измельчалось до частиц микрометрового размера. Эти частицы, как и другие твердые тела, являются центрами гетерогенного зародышеобразования газовой фазы.

В жидкости (естественно, способной к сколь-нибудь заметной аутодиссоциации) до её пробоя обычно имеется некоторое количество ионов с разными знаками заряда. Поэтому при подаче на электроды напряжения между ними будет протекать электрический ток. Выделение джоулева тепла способствует зарождению пузырьков. В [7] обращается внимание на возможность развития перегретной неустойчивости, приводящей к перераспределению электрического тока неравномерности выделения тепла.

Наряду с тепловым воздействием разряда на диспергируемое вещество в жидкости действует еще один фактор, который может приводить к образованию наночастиц. Стадии пробоя и протекания тока сопровождаются разогревом жидкости, что приводит к увеличению давления газа (пара) внутри пузырька и его расширению. После окончания разряда охлаждение газа будет приводить к схлопыванию пузырька. При этом из-за неизбежной асимметрии процессов возможно дробление пузырька на более мелкие. Процесс схлопывания пузырьков сопровождается образованием ударных волн [8]. По-видимому, именно с ударными волнами связано разрушительное действие кавитации на объекты, приводящие жидкость в движение. Если пузырек примыкает к микрочастице, то ударная волна может вызвать разрушение микрочастицы или отрыв от неё более мелких частиц, в том числе и в нанометровом диапазоне. Отметим, что ударные волны, могут возникать и при пробое жидкости. Данный процесс предлагалось использовать для диспергирования металлов в [9].

Выяснению физических явлений, происходящих с пузырьками, способствовало изучение сонолюминесценции – излучения света, сопровождающего кавитацию [8]. Излучение света в видимом диапазоне свидетельствует о присутствии в пузырьках частиц с энергиями 0,1...1 эВ.

## 2.2. О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПУЗЫРЬКИ

Эксперименты показывают, что если текучая среда (газ или жидкость) находится в электрическом поле, то инородные включения с другим значением диэлектрической проницаемости не остаются сферическими, а вытягиваются вдоль поля. Это относится как к каплям жидкости в газе, так и к

пузырькам газа в жидкости. Процесс растяжения пузырька в электрическом поле может существенно влиять на развитие разряда в жидкости. Действительно, в соответствии с кривой Пашена в области малых межэлектродных расстояний ( $d < d_{opt}$ ) пробивное напряжение может на несколько порядков превосходить минимальное значение  $\approx 400$  В. Однако оно резко падает, когда  $d$  возрастает, приближаясь к  $d_{opt}$ . Поэтому возможно, что момент пробоя пузырька определяется процессом его растяжения вдоль электрического поля.

Для того чтобы выяснить причину растяжения, полезно обратиться к классической задаче об электрическом поле в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_e$  в присутствии сферического включения с другим значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon_i$  [10].

Будем считать, что вдали от сферы электрическое поле становится однородным. Как внутри сферы, так и вне ее электрическое поле удовлетворяет уравнению Лапласа. Принимая во внимание симметрию задачи и условия на бесконечности, запишем решения уравнения Лапласа в виде

$$\varphi_e = -E_0 r \left( 1 - \alpha \left( \frac{R}{r} \right)^3 \right) \cos \theta, \quad \varphi_i = -E_0 r \beta \cos \theta,$$

где  $\varphi_{e,(i)}$  – электрический потенциал вне (внутри) сферы;  $E_0$  – электрическое поле вдали от сферы, вдоль него направлена ось используемой нами сферической системы координат;  $R$  – радиус сферы.

На границе сферы должны быть непрерывны электрический потенциал и радиальная компонента электрической индукции:

$$\varphi_e = \varphi_i, \quad \epsilon_e \frac{\partial \varphi_e}{\partial r} = \epsilon_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial r}.$$

Из этих условий находим

$$\alpha = \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + 2\epsilon_e}, \quad \beta = 1 - \alpha.$$

В соответствии с приведенными выражениями электрическое поле внутри сферы однородно и совпадает с внешним на экваторе сферы, где оно оказывается касательным к сферической поверхности. На этой поверхности испытывает скачок только нормальная компонента электрического поля.

Для упрощения формул предположим, что диэлектрические проницаемости основной среды и включения намного отличаются друг от друга. Это условие заведомо выполняется, например, для капли воды в воздухе и пузырька в воде.

Предположим, что  $\epsilon_e \gg \epsilon_i \approx 1$ . В этом случае  $\alpha = -\frac{1}{2} + \frac{3}{4} \frac{\epsilon_i}{\epsilon_e}$ , и электрическое поле внутри пузырька усилено по сравнению с внешним  $E_i \approx \frac{3}{2} E_0$ . Вне пузырька, вблизи его поверхности, поле усиливается у экватора

$E_e|_{\gamma=R; \theta=\pi/2} = E_i \approx 3E_0$  и ослабляется у полюсов

$E_e|_{\gamma=R; \theta=0, \pi} \approx 3 \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_e} E_0$ . Поскольку диэлектрик

затягивается в область большего поля, на жидкость должна действовать сила, направленная вдоль поверхности пузырька от полюсов к экватору. В состоянии равновесия она должна быть скомпенсирована градиентом давления, поэтому давление жидкости у экватора сферы должно превышать давление у полюсов. В силу непрерывности электрического поля на экваторе пондеромоторная сила здесь должна отсутствовать, и давление жидкости на газ будет равно ее гидростатическому давлению. В то же время давление жидкости у полюсов будет превышать гидростатическое. Действительно, в этой области электрическое поле испытывает скачок, возрастая при переходе через границу пузырька из жидкости в газ. Для того чтобы выяснить, где у полюсов или экватора полное давление жидкости на газ окажется большим, используем результаты [10].

Будем считать для простоты, что вклад среды в диэлектрическую проницаемость пропорционален ее плотности  $\rho \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T = \varepsilon - 1$ . Тогда

дополнительное – пондеромоторное давление жидкости на газ у полюсов равно:

$$\Delta p_1 \approx \frac{(\varepsilon_e - 1)^2}{8\pi} E_1^2, \quad \text{где} \quad E_1 \approx \frac{3}{2} \frac{1}{\varepsilon_e} E_0$$

– электрическое поле в жидкости. В последнем выражении для простоты положено  $\varepsilon_i = 1$ .

Дополнительное гидростатическое давление у экватора дается выражением  $\Delta p_1 \approx \frac{\varepsilon_e}{8\pi} \left( \frac{3}{2} E_0 \right)^2$ .

Таким образом, при  $\varepsilon_e \gg \varepsilon_i \approx 1$  давление жидкости на газ у экватора пузырька превышает давление у полюсов. Поскольку давление газа внутри пузырька однородно, то увеличение давления газа из-за повышения давления жидкости у экватора компенсируется у полюсов ростом силы поверхностного натяжения за счет уменьшения радиуса кривизны. В результате пузырек, как и капля, вытягивается вдоль внешнего электрического поля.

В [11] изменение формы пузырька в электрическом поле связывалось с сжимаемостью жидкости. Согласно этой работе изменение плотности жидкости обуславливается перепадом давления на поверхности пузырька. Однако сжимаемость газа намного превосходит сжимаемость жидкости, поэтому, по нашему мнению, учет неоднородности плотности жидкости возможен в рамках метода последовательных приближений и может привести лишь к малым поправкам. В то же время сжимаемость жидкости играет определяющую роль в эффектах, рассматриваемых в следующем разделе.

В заключение этого раздела отметим, что

движение пузырька также влияет на его форму. Как известно, идеальная жидкость не оказывает сопротивления движению инородных тел. Поэтому в пренебрежении вязкостью интеграл по поверхности пузырька  $\mathbf{F} = \iint p \, ds$  равняется нулю как в покоящейся, так и в движущейся жидкости. Однако при движении давление перераспределяется по поверхности пузырька. Распределение давления по поверхности сферы можно найти в [11]:

$$p(\theta) = p_0 + \frac{\rho v_0^2}{8} (9 \cos^2 \theta - 5),$$

где  $p_0, v_0$  – давление и скорость вдали от сферы.

В соответствии с этой формулой давление пузырька возрастает у его полюсов и ослабляется у экватора. Поэтому если пузырек движется вдоль электрического поля, то при достаточно большой скорости он окажется не вытянутым вдоль поля, а сплюснутым. Данное явление наблюдалось экспериментально [13].

### 2.3. РАССЛОЕНИЕ ЖИДКОСТИ В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Непосредственно перед пробоем жидкого диэлектрика в нем могут возникать волны плотности. Гипотеза об электрострикционном характере этих волн была высказана в [14] и развивалась в [15]. Появление областей пониженной плотности, а следовательно, в соответствии с уравнением состояния и пониженного давления может способствовать появлению пузырьков.

Условия расслоения были найдены в [15]. В этой работе рассматривалась жидкость между обкладками плоского конденсатора. Найдено, что волны плотности, т.е. звук, бегущие вдоль электрического поля, превращаются в аperiodически нарастающие возмущения при выполнении условия (условие расслоения поперек электрического поля):

$$\frac{E^2}{8\pi} \rho \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2} - \frac{2}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \right) > c_s^2,$$

где  $c_s = \left( \gamma \frac{p_0}{\rho_0} \right)^{1/2}$  – скорость звука.

Продольное расслоение происходит при выполнении более мягкого условия

$$\frac{E^2}{8\pi} \rho \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2} > c_s^2.$$

В обоих случаях для расслоения требуются достаточно большие электрические поля и специальные зависимости диэлектрической проницаемости от плотности.

## 3. РЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЕЙ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В ЖИДКОСТИ

Исходя из приведенного выше анализа, можно сделать ряд выводов о тех факторах, которые будут

способствовать протеканию электрического тока в жидкости, содержащей мелкодисперсные частицы. Предположим, что повышение интенсивности электрического разряда (увеличение тока разряда) будет способствовать процессам образования наночастиц из исходных частиц более крупного размера, помещённых в жидкость. Выделим следующие факторы.

1) Вообще говоря, электрический разряд имеет место не в жидкости, а в парогазовой фазе (в пузырьках, образующихся или имеющихся) в жидкости.

2) Увеличение вероятности образования парогазовой фазы (пузырьков) в жидкости будет способствовать улучшению условий существования тока разряда.

3) Движение жидкости (взвеси), содержащей исходные частицы в электрическом поле (в зоне разряда), также будет способствовать улучшению условий существования тока разряда.

4) Охлаждение жидкости, движущейся в зоне разряда, будет способствовать уменьшению размеров наночастиц.

На основе упомянутых выше подходов был разработан и изготовлен реактор для получения суспензий (золей) наночастиц (Рис.1, 2). Корпус реактора выполнен из фторопласта и имеет следующие размеры области разряда: длина 400 мм, высота 50 мм. Разряд производится между двумя одинаковыми плоскими электродами длиной 350 мм и высотой 40 мм. Расстояние между электродами 5...10 мм. Рабочая жидкость (суспензия) прокачивается вдоль оси реактора между электродами. С выхода реактора суспензия поступает в ванну, из которой она берется на анализ и для проведения технологических процессов. Из ванны суспензия с помощью насоса через теплообменник подается на вход реактора и, таким образом, организуется циркуляция жидкости по замкнутому контуру. Исходная приготовленная суспензия микрочастиц через насос-дозатор подается на вход реактора в стационарном или периодическом режимах. Сверху реактор закрыт прозрачной крышкой (плексиглас) для диагностики протекающих процессов.



Рис.1. Реактор с продольным потоком жидкости для получения золей мелкодисперсных металлов

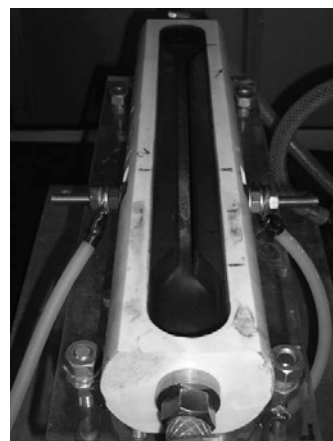


Рис.2. Реактор с продольным потоком жидкости со снятой верхней крышкой

На электроды подаётся напряжение от генератора. Напряжение может подаваться как синусоидальное, так и импульсное.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ РЕАКТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЕЙ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ

Первые испытания работоспособности реактора были выполнены с системой вода-медь. Использованная в качестве рабочей жидкости вода имела сопротивление 50 кОм/см. Исходный порошок меди имел размер частиц 45...70 мкм, чистоту 99,8%.

При напряжении на электродах с частотой 250 кГц и амплитудой 1,5 кВ были получены наночастицы меди размером 3...30 нм. Частицы размером более 1 мкм в системе отсутствовали. На Рис.3 показаны электронные микрофотографии образцов золя меди (наночастицы меди в воде), полученного в описанном выше реакторе.

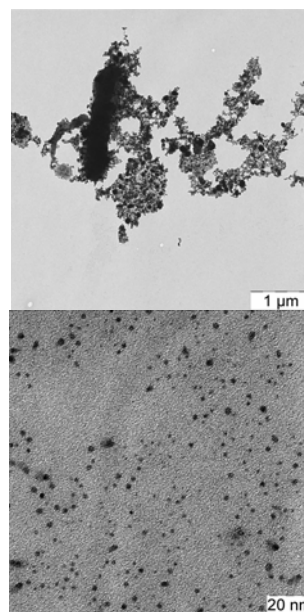


Рис.3. Электронные микрофотографии образцов золя меди

Проведенные испытания показали возможность глубокой переработки исходного порошка.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное рассмотрение метода получения коллоидов металлов электроконденсационным методом показывает сложность протекающих процессов. Пробой происходит в микропузырьках пара, образующихся при течениях жидкости в электрических полях или при их искусственном получении, например, при помощи ультразвука. Форма и размеры металлических частиц коллоида определяются типом и длительностью разряда, температурой и движениями жидкости. Описанные выше подходы к получению наночастиц металлов с помощью электрического разряда в жидкости показывают их перспективность для создания технологий получения золей металлов.

Настоящая работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» комплексного проекта по лоту «Разработка технологии наномодифицирования текстильных материалов наночастицами металлов» (мероприятие 2.3 Программы – III очередь), шифр «2007-3-2.3-07-06» по теме: «Разработка технологии наномодифицирования текстильных материалов наночастицами металлов», государственный контракт № 02.523.11.3009 от 15 августа 2007 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Артемов. Новые высокоэффективные катализаторы жидкофазных окислительных процессов // *Катализ в промышленности*. 2001, №2, с.18-23.
2. Т. Svedberg. *Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe*. Dresden – Leipzig, 1922.
3. G. Bredig // *Z. Ang. Chem.* 1998, v.22, p.951.
4. М.А. Лунина, Ю.А. Новожилов // *Коллоидный журнал*. 1969, т. XXXI №3, с.467-470.
5. H. Chang, et al. “Nanoparticle suspension preparation using the arc spray nanoparticle synthesis system combined with ultrasonic vibration and rotation electrode” // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2005, v.26, p.552.
6. F.S. Denes, et al. *Method and apparatus for producing colloidal nanoparticles in a dense medium plasma*. Patent US 7,128,816, B2. Oct.31, 2006.
7. Г.А. Гулый. *Научные основы разрядно импульсных технологий*. Киев: «Наукова думка», 1990.
8. М.А. Маргулис. Сонолюминесценция // *УФН*. 2000, т.170, с.263.
9. А. с. от 10.03.1955. №4421/576655/23. Способ получения коллоидов металлов и устройство для его осуществления / Л.А. Юткин, Л.И. Гольцова.
10. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред*. М.: ГИФМЛ, 1959.
11. С.М. Коробейников. Деформация пузырьков в электрическом поле // *ИФЖ*. 1979, т.36, с.882.
12. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Механика сплошных сред*. М.: «Наука», 1986.
13. С.М. Коробейников и др. Экспериментальные исследования поведения пузырьков в воде // *ТВТ*. 2001, т.39, с.163.
14. Э.В. Яншин и др. Механизм импульсного электрического пробоя воды // *ДАН СССР*. 1974, т.214, с.1303.
15. A.L. Kupershtokh, et al. Anisotropic instability of a dielectric liquid in a strong uniform electric field: Decay into a two-phase system of vapor filaments in a liquid // *Phys. Rev. E*. 2006, v.74, с.021505 (1-5).

Статья поступила в редакцию 08.05.2008 г.

#### OBTAINING OF NANOMETALS BY THE ELECTRIC DISCHARGE IN LIQUID

*A.V. Artemov, V.A. Zhil'tsov, Yu.A. Krutyakov, M.N. Ivanov, A.V. Pereslvtsev, M.V. Petrova, A.V. Timofeev, O.V. Shelyakov*

An electrical discharge in liquid is considered. The conditions of the discharge existence are analyzed. The conditions of nanoparticles producing by the electrical discharge in liquid are described. The description of reactor and the results of obtaining of copper sols are presented.

#### ОДЕРЖАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ МЕТАЛІВ ЕЛЕКТРИЧНИМ РОЗРЯДОМ У РІДИНІ

*A.V. Art'omov, V.A. Zhilycov, Yu.A. Krutyakov, M.N. Ivanov, A.V. Pereslavtsev, M.V. Petrova, A.V. Timofeev, O.V. Shelyakov*

Розглядається електричний розряд у рідині, аналізуються умови його існування. Приводяться умови одержання наночастинок металів за допомогою електричного розряду в рідині. Наведено опис реактора і розглянуті синтетичні аспекти одержання наночастинок на прикладі золів міді.