

УДК 553.924

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПЛАЗМЕННЫХ РАЗРЯДАХ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ

© 2021 г. Н. А. Булычев^{1, 2, *}¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия²Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*E-mail: nbulyshev@mail.ru

Поступил в редакцию 20.02.2021 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принят к публикации 19.05.2021 г.

Рассмотрены физические методы получения наноразмерных материалов и структур в жидкофазных средах, характеризующиеся воздействием высоких энергий на вещество: синтез наноматериалов в плазме и под действием интенсивных ультразвуковых колебаний выше порога кавитации. Показано, что жидкофазные плазмохимические реакции в определенном смысле похожи на сонохимические реакции, поскольку оба этих вида процессов представляют собой локальную концентрацию высоких энергий в жидких реакционных средах. Проанализированы данные экспериментальных и теоретических работ отечественных и зарубежных исследователей по плазмохимическому и сонохимическому синтезу наноматериалов различного состава и структуры и показано, что приложение источников высокой энергии к химическим процессам способно существенно изменить их ход и дать возможность синтезировать наноразмерные материалы, получение которых в иных условиях невозможно или имеет низкую скорость и малый выход конечного продукта. Показана перспективность продолжения подобных работ в будущем для развития методов синтеза и исследования свойств наноматериалов. Показано, что комбинированное воздействие на жидкую среду ультразвуковых колебаний высокой интенсивности выше порога кавитации и импульсных или стационарных электрических полей приводит к возникновению в кавитирующей жидкой среде особой формы электрического разряда, до сих пор являющегося малоизученным физическим явлением, обладающим оригинальными электрофизическими и оптическими характеристиками, и исследование его как метода направленного синтеза наноразмерных материалов представляет собой новую научную задачу.

DOI: 10.31857/S0040364421040074

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

Актуальность разработки и систематизации методов получения наноразмерных материалов

Физические и химические аспекты воздействия ультразвука на материалы

Получение наноразмерных материалов под действием ультразвука

Получение наноматериалов под действием низкотемпературной плазмы

Плазменные разряды в жидкости под действием ультразвука

Роль высокоэнергетических воздействий в формировании свойств наночастиц

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким использованием и исследованиями наноразмерных материалов с самым разным составом и свойствами актуальным явля-

ется развитие методов их направленного синтеза, обеспечивающих требуемые характеристики наночастиц.

Существующие на сегодняшний день методы получения наночастиц можно условно разделить на две группы: химические (или “снизу вверх”, в общем виде подразумевающие “сборку” наночастицы из составляющих ее атомов или молекул) и физические (или “сверху вниз”, заключающиеся в диспергировании материала до нанообъектов). При этом физические методы воздействия на вещество должны обладать достаточной энергией для разрыва межатомных и межмолекулярных связей внутри материала.

Среди физических методов получения наночастиц с высокой локальной концентрацией энергии важное место занимают методы, основанные на использовании интенсивных ультразвуковых колебаний в жидких средах для синтеза и диспергирования наноматериалов. Не менее распространенным является применение электрических разрядов в различных средах: дуга в газовой фазе,

в электролитах и т.д. Обоим этим методам посвящено огромное число экспериментальных и теоретических работ отечественных и зарубежных исследователей. Данные работы нуждаются в обобщении и систематизации по типам и параметрам воздействия, а также по составу и характеристикам получаемых наноматериалов.

Однако в последние 10–15 лет появился ряд экспериментальных работ отечественных и зарубежных авторов, в которых для синтеза наночастиц различного химического состава (металлов и их оксидов, углеродных наночастиц и т.д.) используются одновременно два этих вида физического воздействия на вещество: электрический разряд в жидкой фазе и ультразвуковые колебания высокой интенсивности.

Отличительным признаком и существенным преимуществом данного подхода является то, что одновременное воздействие на зону реакции термически неравновесной плазмы и ультразвуковой кавитации приводит к созданию условий, недостижимых в других случаях и обуславливает протекание реакций при локальной концентрации большого количества энергии и активных частиц. В таком разряде можно впервые осуществить большое количество плазмохимических реакций, характеристики которых, очевидно, будут зависеть от параметров плазменного разряда и ультразвукового поля.

При этом использование ультразвуковой кавитации позволяет также решить задачу предотвращения агломерации синтезированных в разряде частиц и активирует их поверхность, создавая на ней дополнительные активные центры, что способствует, например, последующему эффективному взаимодействию таких частиц с органическими соединениями и позволяет создавать гибридные органо-неорганические наноматериалы. Использование при синтезе ультразвуковых колебаний до начала кавитации способствует организации внутри реакционной зоны интенсивных акустических течений, что позволяет немедленно удалять синтезированные частицы из зоны разряда, тем самым предотвращая их спекание и окисление, а также делает возможным подвод в зону разряда новых порций жидкой среды, что гарантирует постоянство состава жидкой фазы в зоне реакции и обеспечивает воспроизводимые условия синтеза.

Вместе с тем, к сожалению, в мировой литературе практически отсутствуют систематические обобщающие исследования, которые помогли бы классифицировать и систематически обосновать наблюдаемые в таких условиях эффекты, которые, очевидно, напрямую зависят от параметров электрического разряда и ультразвукового поля и их взаимного влияния. Существенную по важности задачу представляет собой исследование влия-

ния ультразвуковых колебаний в режиме развитой кавитации и до начала кавитации на условия возбуждения, поддержания и целенаправленного изменения характеристик электрических разрядов в жидких средах с целью синтеза наночастиц с контролируемыми свойствами.

Исходя из этого, систематизация и обобщение результатов работ по получению наночастиц под действием ультразвука и в электрических разрядах являются весьма актуальными, вследствие того что способны дать как классификацию результатов по типам материалов и параметрам воздействий, так и теоретически обоснованную картину явлений, происходящих с веществом в таких условиях.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАЗРАБОТКИ И СИСТЕМАТИЗАЦИИ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Нанонаука и нанотехнологии в последние десятилетия развивались огромными темпами, а недавние достижения в области наноструктурированных материалов открыли новые возможности для различных приложений в электронике, катализе, энергетике, химии материалов и даже биологии.

Отличительным признаком наносостояния вещества является то, что уменьшение размеров частиц твердого вещества ниже определенного порога приводит к значительному изменению их свойств. Материалы нанометрового размера часто проявляют свойства, отличные от их объемных аналогов отчасти потому, что небольшие кластеры имеют электронные структуры с высокой плотностью состояний, но еще не непрерывные полосы. Этот пороговый размер частиц, при котором происходит скачкообразное изменение свойств материала – так называемый размерный эффект – для большинства известных к настоящему времени материалов находится в пределах от 1 до 100 нм.

Наносостояние вещества занимает промежуточное положение между молекулярным и твердотельным состояниями, поскольку на размерах нанометрового порядка формируются свойства твердого тела. Физическая причина того, что значительное скачкообразное изменение свойств наблюдается в нанометровом масштабе и заключается в том, что характерные длины, на которых проявляются основные физические силы и взаимодействия в веществе, находятся в диапазоне как раз от 1 до 100 нм. Необходимо отметить, что разные типы взаимодействий: электрон-электронные, электрон-фононные, фонон-фононные, магнон-магнонные и т.д. – могут распространяться на разные расстояния в одном и том же веществе, поэтому в данном конкретном ве-

шестве они проявляются при разных размерах наночастиц. Очевидно, что одни и те же типы физических взаимодействий в разных веществах будут действовать на разных расстояниях, поэтому характерный размер для наносостояния варьируется в довольно широких пределах в зависимости от типа вещества.

Свойства изолированных наночастиц наряду с их неупорядоченностью и наличием дефектов также в большой мере определяются вкладом поверхностного слоя. Для сферической частицы диаметром D и толщиной поверхностного слоя δ доля поверхностного слоя (ΔV) в общем объеме частицы (V) равна

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6} D^3 - \frac{\pi}{6} (D - 2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6} D^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{D}.$$

При толщине поверхностного слоя, равной 3–4 атомным монослоям (0.5–1.5 нм), и среднем размере нанокристалла 10–20 нм на поверхностный слой приходится до 50% атомов всего вещества частицы [1]. В связи с этим свойства наночастиц определяются их большой удельной поверхностью и сильным влиянием атомов вблизи нее. Такие атомы имеют иную координацию и иные межатомные расстояния по сравнению с атомами, находящимися вдали от поверхности. Часто атомы вблизи поверхности имеют повышенную энергию, что приводит к снижению температуры химических реакций между наночастицами, а вследствие большой удельной поверхности наночастиц увеличивается интенсивность этих реакций.

Как уже указывалось, методы и подходы, направленные на получение наноразмерных материалов, можно условно разделить на две группы по принципу образования наночастиц: “снизу вверх” и “сверху вниз”. Такая классификация проводится исходя из ключевой стадии процесса, на которой образуется наноструктура. К первой группе относятся методы, в которых наночастицы образуются из атомов и молекул, т.е. происходит “сборка”, укрупнение исходных объектов до наноразмерного состояния; ко второй – методы, в которых наноразмерные частицы образуются с помощью измельчения, диспергирования более крупных частиц, порошков или зерен. Методы первой группы в основном базируются на химических процессах, а второй – на физических. Типичными примерами химических методов являются методы коллоидной химии (осаждение) и плазмохимический синтез, а физических – механодеструкция и деформационные методы. Важно отметить, что, используя эти две принципиально разные группы методов, можно получить наноматериалы одного и того же химического состава, но с разными свойствами.

Наноразмерные и наноструктурированные материалы к настоящему времени могут быть получены с помощью большого количества самых различных методов синтеза, включая газофазные методы (например, испарение расплавленного металла, термическое разложение летучих металлоорганических соединений в вакууме и лазерный пиролиз), жидкофазные методы (например, восстановление галогенидов металлов различными сильными восстановителями, коллоидные методы с контролируемым зародышеобразованием) и методы в смешанных фазах (например, синтез обычных гетерогенных катализаторов на оксидных подложках, осаждение атомов металла из паровой фазы в криогенные жидкости, синтез взрывного удара) [2–8]. Недавние достижения в области получения наноразмерных и наноструктурированных материалов обусловлены разработкой новых синтетических методов, которые обеспечивают контроль над размером, морфологией и нано/микроструктурой материала [3, 7]. Можно утверждать, что выбор подходящего пути синтеза в конечном итоге определяет успех или неудачу синтеза наноструктурированных материалов, потому что физические свойства и применение наноструктурированных материалов в значительной степени зависят от того, как они получены. Важность выбора правильного пути синтеза при разработке наноструктурированных материалов была движущей силой для создания новых подходов и методологий на протяжении нескольких десятилетий. Действительно, это вызвало интерес ученых к освоению универсальных и многофункциональных синтетических методов, легко адаптируемых для получения разнообразных наноструктурированных материалов [9].

Химические реакции в любом случае требуют для протекания некоторой формы энергии (например, тепла, света, излучения, электрического потенциала и т.д.) В классических химических реакциях синтеза наноструктурированных материалов выбор характеристик процесса ограничивается манипуляциями с различными параметрами реакции, включая время, подвод энергии и давление. Однако эти параметры можно регулировать только в определенных границах в зависимости от источника энергии, используемого в реакциях. У каждого типа энергии есть своя область условий реакции, определяемая присущими ему параметрами реакции.

Исходя из этого, полезным и актуальным является использование таких видов высокоэнергетического воздействия на реакционные системы, которые, с одной стороны, обеспечивали бы воспроизводимые и масштабируемые условия протекания процессов, а с другой – обеспечивали бы высокую частоту и требуемые характеристики получаемых материалов. Одним из таких воздействий является механохимическое воздействие.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА МАТЕРИАЛЫ

Механохимический синтез наноматериалов – один из наиболее производительных физико-химических методов, не требующих (или минимизирующих) использование растворителей для проведения химических реакций. При механическом воздействии на твердые тела происходят измельчение вещества, ускорение массопереноса, перемешивание компонентов смесей веществ на атомарном уровне и, как следствие, активация их химического взаимодействия [10, 11]. Механизмы механохимических реакций отличаются многостадийностью; наиболее важные этапы при этом следующие: начальная деформация кристаллической структуры исходных веществ, образование, накопление и взаимодействие точечных и линейных дефектов, измельчение вещества на отдельные агрегаты, образование метастабильных состояний в зоне контакта разных фаз, химическая гомогенизация и релаксация продуктов реакции до равновесного состояния [12]. Изучением реакционной способности твердых тел при их деформировании и разрушении занимается механохимия.

Механическое диспергирование – производительный способ получения больших количеств нанопорошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. В результате механического размола и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала [13, 14]. Наиболее распространенным оборудованием для механической активации порошков и осуществления механохимических процессов являются мельницы (реакторы) различного типа, в которых значение удельной механической энергии, передаваемой порошку, может достигать 10^2 – 10^3 кДж/г.

Путем механического размола размер микрокристаллических первичных частиц можно уменьшить до 10 нм и менее, что эквивалентно сокращению необходимой для реакции длины диффузии [10]. При совместной механической обработке нескольких компонентов смеси происходят деформационное перемешивание и механохимические реакции. Особенности низкотемпературного перемешивания твердых реагентов, обусловленные образованием промежуточных метастабильных состояний, и возможности механохимического синтеза различных соединений подробно обсуждены в обзорах [10, 11].

При механическом диспергировании твердых частиц пластическая деформация развивается по дислокационному механизму и первоначально локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокаций. По достижении опреде-

ленного уровня напряжений эти дислокации объединяются и рекомбинируют в малоугловые границы, разделяющие отдельные зерна, захватывая атомы примесей. На этом этапе диспергирования образуются частицы диаметром 20–30 нм и их количество растет по мере истирания. В пластичных металлах межзеренные границы обычно формируются по механизму полигонизации [15]. На следующем этапе размола ориентация отдельных кристаллитов относительно друг друга становится случайной вследствие скольжения по границам зерен. Такое поведение при размоле типично для металлов и интерметаллидов с ОЦК-решеткой [14].

Механическое воздействие при диспергировании материала является импульсным, поэтому поле напряжений действует не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент их соударения. За короткое время после соударения происходит частичная релаксация. По этой причине при механохимическом синтезе нужно учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов. Механическое воздействие является не только импульсным, но и локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а только там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений.

Среди множества таких подходов использование ультразвука для механохимического синтеза материалов широко изучалось на протяжении многих лет и теперь позиционируется как один из самых мощных инструментов в синтезе наноструктурированных материалов [4–8].

Впервые действие ультразвуковых волн на химические реакции было обнаружено в 1927 г. Число публикаций, посвященных изучению реакций, значительно изменяющих свою скорость или направление в ультразвуковом поле увеличивается с каждым годом. По отношению к воздействию акустических колебаний сонохимические реакции можно разделить на две группы: одни из них ускоряются в ультразвуковом поле, но могут идти и в его отсутствие, хотя и с меньшей скоростью, а другие без воздействия ультразвуковых колебаний не протекают совсем. Для осуществления обеих групп реакций применяют высоко- (2–10 МГц), средне- (20–100 кГц) и низкочастотные (от 10 Гц) колебания [16–20]. Классификация сонохимических реакций, предложенная в работе [17], предусматривает следующее их деление:

– окислительно-восстановительные реакции в водных растворах между растворенными веществами и продуктами ультразвукового расщепления воды (H^+ , OH^- , H_2 , H_2O_2);

– реакции между растворенными газами и веществами, находящимися в виде пара под высо-

ким давлением внутри кавитационных пузырьков;

– цепные реакции, инициируемые не радикальными продуктами расщепления воды, а другим присутствующим в системе веществом, которое расщепляется при кавитации;

– реакции с участием макромолекул, в том числе получившие в последнее время широкую известность колебательные реакции [21];

– сонохимические реакции в неводных системах;

– инициирование взрыва в жидких и твердых взрывчатых веществах.

Согласно этой классификации почти все процессы получения наночастиц могут быть отнесены к числу окислительно-восстановительных реакций в водных растворах, реакций расщепления (диспергирования) веществ при кавитации и частично к реакциям в неводных системах, так как основным растворителем или реагентом в них выступает вода, хотя может участвовать и органическое вещество. Поэтому процессы получения наночастиц целесообразно подразделять по видам реакций (например, гомогенные, гетерогенные), а также классифицировать по типам веществ и составу получаемых наночастиц. Данный подход использован в основных трудах по сонохимии [16–20]. Результаты воздействия акустических колебаний на химические процессы предложено делить на так называемые эффекты первого и второго порядка. Это нелинейные эффекты, развивающиеся в жидкостях при распространении мощных акустических волн. По сравнению с традиционными источниками энергии ультразвуковое воздействие обеспечивает довольно необычные условия реакции (короткая продолжительность чрезвычайно высоких температур и давлений в жидкостях), которые не могут быть реализованы другими методами.

Однако при таком подходе невозможно оценить степень влияния отдельных параметров ультразвука на химические реакции. Тем не менее, уравнения, описывающие каждый из этих параметров и эффектов, могут быть использованы для формализации задач математического моделирования соответствующих химических процессов [21–27].

Действие акустических колебаний отличается большим разнообразием. Ультразвуковые волны могут ускорять химические реакции благодаря эмульгированию жидкостей и их компонентов [28], диспергированию твердых компонентов, эрозии их поверхности, дегазации, предотвращению осаждения или коагуляции продуктов, интенсивному перемешиванию и т.д. [29]. Действие ультразвука на твердые вещества далеко не всегда сводится только к диспергированию, так как при определенных условиях активность оказывается

намного больше той, которой следовало бы ожидать после простого измельчения частиц. В результате диспергирования возрастает площадь поверхности раздела фаз реагирующих компонентов. Диспергирование при этом происходит как за счет разрушения частиц твердой фазы, так и вследствие поверхностного трения между твердой и жидкой фазами. В результате уменьшения толщины диффузионного пограничного слоя растет число результативных соударений молекул реагирующих компонентов [30]. Процесс эрозии твердых тел под воздействием низких звуковых частот имеет следующую особенность: если при использовании средних и высоких частот из поверхности выкрашиваются довольно крупные частицы, в результате чего она становится шероховатой, то под действием низких частот происходит сглаживание и своеобразная полировка поверхности, по-видимому, вследствие выкрашивания из нее микроскопических частиц.

В связи с этим крайне полезно рассмотреть методы синтеза наноматериалов с использованием ультразвука, чтобы обеспечить фундаментальное понимание их основных принципов и продемонстрировать мощные и уникальные аспекты ультразвука в синтезе наноструктурированных материалов.

Ультразвук высокой интенсивности нашел множество возможностей применения в органическом синтезе, науке о материалах и металлоорганической химии, а также в промышленных производственных процессах. Использование ультразвука высокой интенсивности дает простой и универсальный инструмент для синтеза наноструктурированных материалов, которые часто недоступны при обычных методах. Основные физические явления, связанные с ультразвуком, которые имеют отношение к синтезу наноматериалов, это кавитация и распыление. Акустическая кавитация (образование, рост и мгновенное схлопывание пузырьков в жидкости) создает экстремальные условия внутри схлопывающегося пузырька и служит источником большинства сонохимических явлений в жидкостях или жидкотвердых суспензиях. Другим вариантом является распыление (создание тумана из-за прохождения ультразвука через жидкость и попадания на границу раздела жидкость–газ), что является основой пиролиза ультразвукового распыления (*ultrasonic spray pyrolysis, USP*) с последующими реакциями, происходящими в нагретых каплях тумана. Сонохимические явления возникают из-за экстремальных переходных условий, вызванных ультразвуком. Создаются уникальные условия, когда температуры могут достигать выше 5000 К, давление превышает 1000 атмосфер, а скорость нагрева и охлаждения превышает 10^{10} К/с.

Эти необычные условия отличаются от других традиционных синтетических методов, таких как фотохимия, мокрая химия, гидротермальный синтез или пламенный пиролиз, и позволяют получить доступ к ряду обычно недоступных возможностей для химических реакций, что позволяет синтезировать большое количество необычных наноструктурированных материалов. В дополнение к кавитационной химии реакторы с микрокаплями, созданные USP, способствуют формированию широкого спектра нанокомпозитов. Таким образом, крайне важным является рассмотрение фундаментальных принципов как синтетических методов, так и последних разработок в области применения ультразвука в синтезе наноструктурированных материалов.

Скорость звука в типичной жидкости составляет от 1000 до 1500 м/с, а длины ультразвуковых волн могут варьироваться от примерно 10 см до 100 мкм в диапазоне частот от 20 кГц до 15 МГц, что намного больше, чем характерные размеры молекул [16–20]. Таким образом, химические и физические эффекты ультразвука возникают не из прямого взаимодействия между химическими веществами и звуковыми волнами, а скорее, из физического явления акустической кавитации: образования, роста и схлопывания кавитационных микропузырьков. При распространении продольных акустических колебаний определенной амплитуды через жидкость жидкость находится под динамическим растягивающим напряжением, а плотность изменяется с чередующимися волнами расширения и сжатия. Разрывы сплошности среды (пузырьки) часто образуются из уже существующих примесей (например, заполненных газом щелей в пылинках) и колеблются вместе с приложенным звуковым полем. Пузырьки могут расти за счет медленной откачки газа из объема жидкости в колеблющийся пузырь (выпрямленная диффузия). Пузырьки критического размера (обычно десятки микрометров) могут сильно влиять на акустическое поле и подвергаться быстрому инерционному разрастанию во время расширения с последующим мгновенным схлопыванием. Процесс коллапса пузырьков почти адиабатичен на своих конечных стадиях и является причиной экстремальных условий, характерных для сонохимии.

Имеется два основных подхода к объяснению энергоемких химических и физико-химических эффектов, вызываемых кавитацией: тепловой и электрический [31]. При тепловом подходе эти эффекты связывают с достигаемой в процессе адиабатического сжатия пузырька с непрерывно возрастающей скоростью высокой температурой внутри кавитационного пузырька, а при электрическом – с разрядом внутри пузырька вследствие накопления на его стенках электрических зарядов. Электрическое действие ультразвука можно

проиллюстрировать на примере получения пероксида водорода. Пероксид образуется в микропузырьках при возникновении электрического разряда в парах воды. Сначала происходят элементарные процессы ионизации и возбуждения, и пероксид водорода образуется в результате рекомбинации ионов.

Получить пероксид водорода путем адиабатического сжатия паров воды и благородного газа невозможно, так как процесс протекает при высокой температуре. Пероксид водорода разлагается при более низкой температуре, чем вода, и поэтому не накапливается в значительном количестве, если при адиабатическом сжатии кавитационного пузырька под влиянием ультразвука действуют только термические факторы.

Согласно теоретическим представлениям, химическое действие ультразвука ограничивается переносом неспаренного электрона [31]. В данном случае механизм реакции включает только ионные частицы, поэтому действие ультразвука имеет здесь физическую природу. Ультразвук фактически увеличивает площадь поверхности наноматериалов, так как кавитация препятствует агрегации частиц.

В большинстве экспериментальных работ лишь констатируются факты интенсификации процессов, повышения выхода продуктов и увеличения их активности, но не рассматриваются механизмы ультразвукового воздействия, приводящие к таким эффектам. Исследование механизма сонохимических реакций осложняется тремя обстоятельствами: на результатах таких реакций одновременно сказываются обычные термические и сонохимические эффекты; подобные процессы протекают в весьма разнообразных системах; под действием ультразвука возникают другие сопутствующие физико-химические и коллоидно-химические эффекты, например эмульгирование, диспергирование твердых тел, образование микроскопических пузырьков и т.д.

Именно акустическая кавитация (то есть образование, рост и схлопывание пузырьков в жидкостях), вызванная ультразвуком высокой интенсивности, объясняет химические эффекты ультразвука. Когда жидкости облучаются ультразвуком, чередующиеся расширяющие и сжимающие акустические волны создают пузыри (т.е. полости) и заставляют пузыри колебаться. Колеблющиеся пузырьки могут эффективно накапливать ультразвуковую энергию, увеличиваясь до определенного размера (обычно десятки мкм). При правильных условиях пузырек может разрастаться и впоследствии схлопнуться, высвобождая концентрированную энергию, хранящуюся в пузыре, за очень короткое время (при скорости нагрева и охлаждения свыше 10^{10} К/с). Эта кавитационная энергия

очень сильно локализована и кратковременна с температурой ~ 5000 К и давлением ~ 1000 бар.

Экстремальные переходные условия, возникающие во время акустической кавитации, позволяют формировать уникальные материалы, а также проводить химические реакции синтеза в жидкости комнатной температуры, что без использования ультразвука потребовало бы высоких температур и давления или длительного времени реакции. Когда жидкость облучается ультразвуком высокой интенсивности, происходят высокоэнергетические химические реакции [32]. Сонохимия может быть использована в синтезе материалов из летучих или нелетучих реагентов, но с помощью различных механизмов. В первом случае летучий прекурсор (например, летучее металлоорганическое соединение) будет образовывать свободные атомы металла, генерируемые диссоциацией связи из-за высоких температур, создаваемых во время схлопывания пузырька. Эти атомы могут быть введены в жидкую фазу и формировать зародыши с образованием наночастиц или других наноструктурированных материалов, если в растворе присутствуют соответствующие матрицы или стабилизаторы. Нелетучие реагенты могут по-прежнему подвергаться сонохимическим реакциям даже за пределами схлопывающихся пузырьков, вступая в реакции с радикалами или другими высокоэнергетическими частицами, образующимися в результате сонолиза молекул пара внутри схлопывающихся пузырьков, которые затем диффундируют в жидкую фазу, инициируя серию реакций (например, восстановление катионов металлов).

Различают процессы первичной и вторичной сонохимии для получения наноматериалов. Примером первичной сонохимии является генерация атомов металлов в результате сонолиза слабых связей металл–углерод из летучих металлоорганических соединений внутри схлопывающегося пузырька, которые затем диффундируют в объем жидкости с образованием функциональных наноматериалов [33–36]. Вторичные сонохимические продукты могут возникать из химически активных частиц (например, органических радикалов в результате сонолиза пара), образующихся внутри пузырька, но затем диффундируют в жидкую фазу и впоследствии реагируют с компонентами реакционной среды с образованием множества различных наноструктурированных материалов.

Физические эффекты, вызванные ультразвуком высокой интенсивности, также часто сопровождаются химическими явлениями и находят все более частое применение в синтезе материалов [2]. Тривиальным примером является простой нагрев объема жидкости: типичные погружные ультразвуковые излучатели лабораторного

масштаба подают в жидкость примерно от 10 до 100 Вт акустической энергии во время обработки ультразвуком. Эта выходная мощность ультразвука должна быть откалибрована, чаще всего с помощью калориметрии, для точного определения условий эксперимента, но, к сожалению, многие исследователи упускают из виду этот критический параметр. Обычная альтернатива ультразвуковым излучателям — ванны для ультразвуковой очистки — широко используется в исследовательских лабораториях и легко доступна. Фактическая плотность мощности ультразвуковой ванны для ультразвуковой очистки обычно составляет всего несколько процентов от мощности, создаваемой погружным ультразвуковым излучателем. Ванны для очистки часто являются второстепенными для многих сонохимических реакций, но могут быть полезны для физических эффектов ультразвука, скажем, для активации высокорективных металлов (например, Li или Mg), образования эмульсий, ускорения растворения твердых веществ, облегчения кристаллизации и расслаивания слоистых материалов.

Наиболее важными физическими явлениями для синтеза или модификации наноматериалов являются микроструи и ударные волны [31]. Микроструи возникают, когда пузырьки схлопываются около протяженной поверхности (т.е. поверхности, в несколько раз превышающей радиус пузырька). Неоднородность окружающей среды пузырька вызывает его асферичность, которая самоусиливается во время схлопывания; что похоже на действие кумулятивного взрывчатого вещества. Эти высокоскоростные микроструи воздействуют на поверхность и могут вызывать точечную коррозию и эрозию поверхностей, что приводит к модификации поверхностей и образованию поверхностных наноструктур.

Если поверхность не возмущает кавитационный пузырек, то в результате быстрого отскока от нее он будет сферическим. Сжатие окружающей жидкости распространяется наружу как ударная волна от отскакивающего пузырька. Ударная волна, генерируемая коллапсирующим пузырем, вызванным ультразвуковым воздействием, может достигать давления 60 кбар и скорости 4 км/с в воде [4, 5]. Эти ударные волны могут вызывать несколько различных физических эффектов и химических процессов, включая усиление массопереноса из-за сильного турбулентного перемешивания и акустического потока. Кроме того, ударные волны могут ускорять взвешенные в жидкости твердые частицы [9]. Столкновения между частицами могут достигать скорости сотен метров в секунду, вызывая изменения в гранулометрическом составе, морфологии частиц и составе поверхности. Характерными следствиями являются также дезагломерация частиц (для пластичных материалов), фрагментация частиц (для

хрупких материалов) и расслоение слоистых материалов.

В настоящее время имеется множество сонохимических аппаратов с несколькими конструкциями: распространенными примерами являются ванны для ультразвуковой очистки, ультразвуковые излучатели с прямым погружением и проточные реакторы. Ванны для очистки имеют недостаточную интенсивность для большинства применений, но они полезны для реакций жидкость–твердое тело с легкопассивируемыми, но реакционноспособными твердыми частицами (например, Li, Mg). Типичный лабораторный сонохимический аппарат состоит из высокоинтенсивного ультразвукового титанового излучателя, приводимого в действие пьезоэлектрическим преобразователем, который непосредственно вводится в термостатированный стеклянный реактор, имеющий входы и выходы для газа. Кавитация происходит в очень широком диапазоне частот от десятков Гц до десятков МГц; выше этого частотного режима характерная вязкость жидкости предотвращает возникновение кавитации. Большинство ультразвуковых излучателей высокой интенсивности работают на частоте 20 или 40 кГц, большинство ванн для очистки – около 40 кГц, и также имеется специализированное оборудование с диапазоном рабочих частот от нескольких сотен кГц до нескольких МГц. В целом, физические эффекты ультразвука (например, эмульгирование и деструкция поверхности) преимущественно доминируют на более низких частотах, тогда как кавитационный эффект от схлопывающихся пузырьков происходит во всем частотном диапазоне.

Химические эффекты ультразвука исследовались в течение многих лет и почти всегда в воде [16–20]. Ультразвуковое облучение водных сред генерирует свободные радикалы, и образование свободных радикалов при сонолизе воды было хорошо изучено. Первичные продукты сонолиза в воде – это радикалы H и OH. Данные радикалы могут рекомбинировать, чтобы вернуться к своей исходной форме, или объединяться с образованием H_2 и H_2O_2 . Они также могут образовывать радикал HO_2 в сочетании с O_2 . Эти сильные окислители и восстановители используются для различных сонохимических реакций в водных растворах [37–44].

Хорошим примером использования физических эффектов ультразвука является усиление интеркаляции посторонних веществ в слоистые материалы. В ряде работ показано, что графит с его слоистой планарной структурой может являться матрицей для слоистых композиционных материалов [45–50]. Каждая молекула оксида графена или атом графенового слоя способны образовать интеркаляционные соединения графита,

но образование таких интеркаляционных соединений обычно является очень медленным процессом. Однако ультразвуковое облучение может значительно увеличить скорость реакции. Например, соединения с интеркалированным калием (KC_8) могут быть получены обработкой ультразвуком графита с калием в атмосфере аргона за 3 мин, в то время как обычные методы получения требуют 1–8 ч, при этом необходимо провести реакцию при высокой температуре в инертной атмосфере. Причина образования таких углеродных наноструктур на основе графена до конца не изучена, но ультразвук обеспечивает необходимую механическую энергию для преодоления силы Ван-дер-Ваальса между каждым слоем графена. Затем отдельные слои расслоенного графена могут складываться за счет межслоевых взаимодействий для образования стабильной структуры в растворителе.

Этот подход может быть распространен и на другие слоистые материалы, такие как $MoSe_2$, $MoTe_2$, MoS_2 , WS_2 , $TaSe_2$, $NbSe_2$, $NiTe_2$, BN и Bi_2Te_3 , каждый из которых может быть подвергнут расслоению в жидкой фазе для получения однослойных нанопластинок [51–53]. Во всех этих случаях ультразвук является необходимым инструментом для преодоления сил притяжения между отдельными слоями, чтобы разбить материалы со слоистой трехмерной структурой до двухмерных плоских структур.

Микроструи и ударные волны, создаваемые ультразвуком высокой интенсивности вблизи твердых поверхностей, также могут вызывать физические изменения на поверхности частиц и подложек. Например, ультразвук высокой интенсивности применялся для улучшения свойств антикоррозионных покрытий поверхности [54, 55]. Обычно даже чистый металлический алюминий покрывается оксидным слоем толщиной в несколько нанометров. Этот слой не может полностью защитить от коррозионных агентов и часто не имеет прочного сцепления с основным металлом. Однако защита от коррозии и адгезионные свойства могут быть улучшены с помощью ультразвуковой обработки. После ультразвукового облучения существующий оксидный слой удаляется и образуется новый активный оксидный слой, который, как было показано, демонстрирует превосходную устойчивость к коррозии.

Сила физических эффектов ультразвука высокой интенсивности хорошо иллюстрируется межахимическими реакциями полимеров, которые включают вызванные силой кавитации разрывы ковалентных связей. С 1950-х годов было хорошо известно, что ультразвуковое облучение растворов высокомолекулярных полимеров (как биополимеров, так и синтетических) приводит к

разрыву цепи и образованию макрорадикалов [56–58]. Обработка ультразвуком ускоряет реакции перегруппировки со смещением в сторону механизмов реакций, дающих молекулы, которые не могут быть получены в результате чисто термических или индуцированных светом реакций. Таким образом, механическая сила, индуцированная ультразвуком, может изменять форму кривых потенциальной энергии химических реакций, так что реакции, которые в противном случае невозможны, могут протекать в более мягких условиях. Ультразвук дает возможность реализовать механизмы реакций, способных резко отличаться от тех, что достигаются простым изменением химических или физических параметров. Если чувствительные к механическому воздействию и ударным волнам и расщепляемые группы интегрированы в полимерную цепь, обработка ультразвуком может привести к точечному разрыву полимерных цепей. Некоторые слабые ковалентные связи, такие как пероксидные и азосвязи, напряженные циклы и слабые координационные связи (например, связи палладий–фосфор), могут быть разорваны ультразвуком.

Ультразвук также влияет на процесс кристаллизации (за счет ускорения зародышеобразования, увеличения массопереноса к поверхности кристалла и сонофрагментации более крупных кристаллов). Обработка ультразвуком использовалась для получения наноструктурированных органических кристаллов, хотя в ряде работ сообщается об образовании наноразмерных кристаллов; типичные кристаллы, полученные таким способом, имеют субмикронный размер [59–62]. По сравнению с обычными методами повторного осаждения кристаллы, полученные с помощью сонохимии, были меньше и более однородны по размеру. Наноразмерные органические кристаллы самоорганизующегося гексамера также были получены с помощью процесса кристаллизации, индуцированного ультразвуком. Механизм образования полых органических кристаллов объясняется обратным механизмом роста кристаллов, описанным ранее только в синтезе материалов на неорганической основе.

В дополнение к этому явление пиролиза с ультразвуковым распылением материалов (*ultrasonic spray pyrolysis*, USP) также можно рассматривать как пример использования физических эффектов ультразвука для синтеза наноматериалов [7]. В сонохимии ультразвук непосредственно дает начало химическим реакциям, в то время как в процессах USP обработка ультразвуком не вызывает образования химических соединений и, следовательно, к химическим реакциям не приводит. Фактически ультразвуковые колебания на поверхности жидкости используются для создания изолированных микрокапель из-за поверхностных капиллярных волн. Эти микрокапли дей-

ствуют как отдельные микрореакторы с серией термодинамически обусловленных реакций, происходящих внутри микрокапель, когда они проходят через нагретую зону. Применение метода USP для синтеза наноструктурированных материалов было рассмотрено в ряде работ [7, 8].

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Традиционные методы химического осаждения наночастиц из коллоидных растворов широко применяются для синтеза высокодисперсных порошков, а также сплошных и дискретных пленок. Для получения наночастиц из коллоидных растворов химическую реакцию между компонентами раствора прерывают в определенный момент времени [9], после чего систему переводят из жидкого (коллоидного) в твердое (дисперсное) состояние. Впервые метод получения и оптические свойства стабильных коллоидных растворов золота были описаны еще Фарадеем.

Нанокристаллические оксиды титана, циркония, алюминия, иттрия и других металлов можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гипохлоритов. Наночастицы оксида титана получают также гидролизом титанилсульфата с последующим прокаливанием аморфного осадка при 1000–1300 К. Во избежание коагуляции наночастиц в коллоидных растворах используют добавки полифосфатов, аминов, гидроксид-ионов. Метод осаждения из коллоидных растворов для синтеза изолированных наночастиц является высокоселективным и позволяет получать наночастицы с очень узким распределением по размерам [9].

Методом осаждения из коллоидных растворов можно синтезировать нанокристаллические гетероструктуры – наночастицы смешанного состава типа “ядро–оболочка”, или “core–shell”, ядро и оболочку которых создают из полупроводниковых веществ с разным строением электронных уровней, например CdSe/ZnS или ZnS/CdSe, HgS/CdS, ZnS/ZnO, TiO₂/SnO₂ и т.д. Для этого проводят контролируемое осаждение полупроводника одного типа на предварительно синтезированные наночастицы полупроводника другого типа [63, 64].

Для получения высокодисперсных порошков осадки коллоидных растворов, состоящие из агрегированных наночастиц, прокаливают при 1200–1500 К. Например, нанокристаллический порошок карбида кремния (с диаметром порядка 40 нм) получают гидролизом кремнийорганических соединений с последующим прокаливанием в аргоне при 1800 К [65]. Для синтеза высокодисперсных порошков оксидов титана и циркония часто проводят осаждение с помощью оксалатов.

Важная проблема, с которой часто сталкиваются при использовании традиционного химического метода осаждения из коллоидных растворов, – предотвращение коагуляции и агломерации полученных частиц и кластеров. Часто коллоидные частицы и кластеры стабилизируют с помощью лигандов, в качестве которых используют полимеры. Химический синтез больших стабилизированных металлических кластеров с применением коллоидных растворов подробно рассмотрен в обзоре [66].

Однако применение коллоидных стабилизаторов не всегда допустимо с точки зрения дальнейшего использования наночастиц, особенно если важна химическая чистота получаемого нанопорошка. В этом случае необходимо применение методов, предотвращающих образование агломератов или обеспечивали бы их эффективное диспергирование до первичных частиц.

Одним из таких методов является воздействие интенсивных ультразвуковых колебаний. Изолированные наночастицы также можно получить путем ультразвуковой обработки коллоидных растворов, содержащих крупные синтезированные частицы. В этом случае мощность ультразвукового воздействия должна быть достаточной для дезинтеграции частиц и разрыва образующих их связей.

Важный аспект сонохимического синтеза заключается в его универсальности; различные формы наноструктурированных металлов, оксидов, сульфидов и карбидов могут быть получены простым изменением условий реакции. Например, сонохимическое разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в гексадекане дает аморфный порошок металлического железа [67, 68]. В присутствии органических или полимерных стабилизаторов (например, олеиновой кислоты или поливинилпирролидона) вместо них получают коллоидные наночастицы железа. Добавление источника серы в раствор прекурсора дает нанофазный сульфид железа, а замена газообразного аргона кислородом в качестве продувки приводит к образованию наноразмерного оксида железа. Кроме того, когда $\text{Fe}(\text{CO})_5$ облучают ультразвуком вместе с твердым материалом носителя (например, кремнеземом), частицы железа нанометрового размера осаждаются на носителе.

Сонохимический синтез наночастиц металлов (например, Au, Ag, Pt и Pd) исследовался рядом групп [69–72]. Сонохимическое восстановление солей благородных металлов имеет преимущества по сравнению с другими традиционными методами восстановления (например, борогидридом натрия, водородом и спиртом): не требуется химический восстановитель, скорость реакции достаточно высока и образуются очень мелкие частицы металла. Как было указано выше, соно-

лиз воды объясняет эти сонохимические превращения более конкретно: считается, что генерируемые сонохимически радикалы $\text{H}\cdot$ действуют как восстановители. Часто органические добавки (например, 2-пропанол или поверхностно-активные вещества) добавляют для образования вторичных радикалов, которые могут значительно повысить скорость восстановления.

Коллоиды различных металлов были получены сонохимическим путем многими исследовательскими группами. Среди них интересно отметить систематическое исследование сонохимического восстановления, чтобы раскрыть его механизм и понять влияние каждого параметра (например, времени, концентрации, частоты ультразвука и различных органических добавок) на размер и форму частиц [72, 73]. Одно из интересных наблюдений заключается в том, что размер частиц обратно зависит от концентрации спирта и длины алкильной цепи. Это тесно связано с тем фактом, что спирты, адсорбированные на поверхности зародышей металла, могут ограничивать скорость роста, а также стабилизировать частицы меньшего размера для предотвращения дальнейшего роста. Кроме того, скорость сонохимического восстановления сильно зависит от частоты ультразвука, по крайней мере, в пределах диапазона конкретного экспериментального оборудования, используемого в этих исследованиях. Это позволяет предположить, что частота может играть роль в контроле размера частиц. Однако происхождение частотного эффекта, как правило, не является однозначным и обычно влияет на частотно-зависимую эффективность конкретного устройства. Поскольку сонохимические реакторы подвержены воздействию стоячих волн, особенно на более высоких частотах, объем, в котором возникают активные кавитирующие пузырьки, и, следовательно, количество кавитирующих пузырьков зависят от частоты и конструкции реактора. Поэтому влияние частоты трудно оценить независимо от самого устройства.

В ряде исследований наноструктурированные частицы металлов впервые были получены в неводных растворах. Некоторые исследователи разработали новый способ получения наноструктурированного аморфного металлического железа и коллоидных наночастиц железа [73–76]. Легколетучий пентакарбонил железа разлагается на атомы железа во время обработки ультразвуком, и в зависимости от присутствия органических или органических веществ и полимерных стабилизаторов образуются либо агломераты наночастиц, либо коллоидные наночастицы. Стабилизаторы (например, олеиновая кислота или поливинилпирролидон) могут покрывать сонохимически диспергированные нанокластеры железа перед агрегацией, что приводит к образованию коллоидных наночастиц. Порошок аморфного метал-

лического железа имеет высокую площадь поверхности $\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$ благодаря своей пористой и коралловидной структуре, а полученные сонохимическим способом коллоидные наночастицы железа демонстрируют узкое распределение по размерам с пиком на $\sim 8 \text{ нм}$ и, как обнаружено, являются парамагнитными. Аморфная природа железа, полученного сонохимическим способом, является результатом чрезвычайно высокой скорости охлаждения горячих точек во время акустической кавитации (то есть затвердевание предшествует кристаллизации).

В целом, сонохимический синтез способствует получению в основном сферических металлических наночастиц и поэтому применение сонохимических подходов было ограничено при получении других металлических наноструктур (например, наностержней, нанопроволок и т.д.). Однако в ряде недавних работ было показано, что ультразвуковое облучение водного раствора HAuCl_4 , содержащего $\alpha\text{-D}$ -глюкозу, дает золотые наноленты шириной $30\text{--}50 \text{ нм}$ и длиной в несколько микрометров [2]. Исследование показало, что ультразвуковое облучение резко усиливает процесс созревания Освальда за счет турбулентности, вызванной акустической кавитацией (например, микропотоков и ударных волн). Таким образом, с $\alpha\text{-D}$ -глюкозой в качестве управляющей структурой агента наноленты могут быть сформированы путем слияния наночастиц золота, полученных на ранней стадии обработки ультразвуком.

В дополнение к монометаллическим наночастицам с помощью методов сонохимического синтеза были получены коллоидные биметаллические наночастицы, которые вызывают большой интерес из-за их все более широкого использования в катализе и оптоэлектронных приложениях. Несколько американских исследователей продемонстрировали использование ультразвука для получения биметаллических наночастиц [77, 78]. В их синтезе сонохимическое разложение пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и трикарбонилнитрозила кобальта $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ дает наноразмерные сплавы $\text{Fe}\text{--}\text{Co}$, а состав сплавов $\text{Fe}\text{--}\text{Co}$ легко регулируется путем изменения стехиометрических соотношений двух прекурсоров в газовой фазе с помощью их соответствующих давлений пара. Показано, что сплавы очень активны в отношении дегидрирования алканов, в то время как железо или кобальт сами по себе являются плохими катализаторами этой реакции. Другие исследователи также получили наночастицы из металлических сплавов в результате сонохимического разложения прекурсора из одного источника [79]. Они сначала синтезировали $\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}$ – полигетероядерный кластерный комплекс путем взаимодействия $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и трис-(норборнилен)-плати-

ны(0). Ультразвуковое воздействие на этот раствор в присутствии олеиновой кислоты и олеиламина дает наночастицы FePt , которые имеют высокую коэргитивную силу при комнатной температуре.

Ультразвуковое воздействие может также оптимизировать процесс золь-гель синтеза – универсального метода получения наноструктурированных оксидов металлов. Применение ультразвука при золь-гель синтезе наночастиц может ускорить процесс гидролиза с получением наночастиц оксидов металлов с более узким распределением по размерам, большей площадью поверхности и улучшенной чистотой фазы. Сонохимическими методами было получено множество разнообразных наноразмерных оксидов металлов. В ряде работ сообщается о синтезе различных наноструктурированных оксидов металлов, включая TiO_2 , Mn_3O_4 , ZnO , ZrO_2 [80–83]. В этих процессах синтеза обработку ультразвуком водных растворов солей металлов проводят в условиях окружающей среды (обычно в присутствии воздуха) для получения различных форм наноструктурированных оксидов металлов. Например, гидроксид α -никеля нанометрового размера был получен просто обработкой ультразвуком водного раствора нитрата никеля и мочевины. Считается, что ультразвуковое облучение значительно увеличивает скорость гидролиза, а ударные волны могут вызывать необычные морфологические изменения в оксидах металлов.

В ряде работ наночастицы TiO_2 , ZnO , CeO_2 , MoO_3 , V_2O_5 и In_2O_3 были получены путем ультразвуковой обработки их соответствующих растворов-прекурсоров [84, 85]. Наночастицы TiO_2 , полученные ультразвуковым облучением раствора-прекурсора, фотокаталитически более активны, чем полученные традиционным способом или коммерческие наночастицы TiO_2 (например, Degussa P25). Повышение фотокаталитической активности объясняется улучшенной кристаллическостью TiO_2 , которая достигается за счет ускоренного гидролиза под действием ультразвука. Ультразвук также может вызывать образование уникальной морфологии поверхности во время синтеза наноструктурированных оксидов металлов в присутствии мягких матриц. Например, полые шпинели из PbWO_4 были получены обработкой ультразвуком раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NaWO_4 и плуроника $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, ($M_n = 5800$).

Сонохимическое получение оксидов металлов было также применено для синтеза мезопористых (т.е. с порами диаметром от 2 до 50 нм) оксидов металлов. Несколько исследователей групп продемонстрировали, что ультразвуковое облучение значительно сокращает время золь-гель реакции, необходимое для сборки мезоструктур, (до нескольких часов) [87]. Принимая во внимание,

что время реакции, требуемое в обычных методах, часто составляет несколько дней, такое резкое сокращение времени реакции может быть большим преимуществом. Ряд групп опубликовали результаты о сонохимическом синтезе мезопористого диоксида титана с каркасными структурами [88]. Они обработали ультразвуком раствор этанол/вода, содержащий изопропоксид титана ($\text{Ti}(\text{iOPr})_4$) и структурирующие агенты (например, дециламин, додециламин или октадециламин) в условиях окружающей среды в течение шести часов. Уменьшение времени реакции объяснялось чрезвычайно высокой температурой на границе раздела между схлопывающимся пузырьком и объемным раствором, что, как предполагалось, ускоряло гидролиз и конденсацию реагента. Другие исследователи сообщили об иерархически пористых сферах диоксида титана, синтезированных с помощью сонохимического метода, где раствор этанол/вода, содержащий изопропоксид титана, подвергали ультразвуковому облучению в течение трех часов в присутствии блок-сополимера [89]. При этом наблюдалась повышенная фотокаталитическая активность пористых сфер диоксида титана. Их синтетический подход развивался в дальнейшем для получения мезопористого диоксида титана, имеющего бикристаллический (анатаз и брукит) каркас с использованием и без использования блок-сополимера. Этот сонохимический подход был развит до получения нанопористых (т.е. с порами в нанометровом диапазоне между 100 и 0.2 нм) частиц оксида церия, твердых растворов оксида церия—диоксида циркония и даже нанопористых оксидов типа перовскита (например, SrTiO_3) [90].

В дальнейшем ультразвук использовался для получения направленно ориентированных наночастиц оксидов металлов. Ряд исследователей описывают надежный и быстрый способ синтеза для получения вертикально ориентированных наностержней ZnO на подложке как полезную возможность использования ультразвука для прямого роста наноструктурированных материалов на подложке [91]. В этой работе ультразвуковое облучение быстро индуцировало анизотропный рост ZnO в заданном направлении на различных подложках (например, листе Zn , Si -пластине, стекле и поликарбонате). Предполагается, что процесс ориентации частично происходит из-за относительного уменьшения концентрации Zn^{2+} у основания растущих стержней по сравнению с открытыми верхушками стержней. По сравнению с традиционными подходами, такими как гидротермальный метод, скорость роста ZnO была увеличена более чем в десять раз при средней скорости роста ~ 500 нм/ч. Благодаря совместности этого нового способа синтеза с различными подложками (особенно Si -пластиной), формирование рисунка наностержней ZnO может

быть легко достигнуто, когда этот сонохимический синтез сочетается с традиционными процессами фотолитографии для локализации начального этапа затравки. Такие ориентированные стержневые материалы имеют интересные потенциальные применения в преобразовании солнечной энергии.

Ультразвук также можно использовать для ускорения диффузии ионов легирующей примеси в сферические наночастицы [92, 93]. Например, ультразвук высокой интенсивности используется для получения наночастиц ZnO , легированных ионами Mg^{2+} с перестраиваемой фотолюминесценцией (от желтой до синей). Квантовый выход таких легированных наночастиц ZnO очень высок, свыше 60% при оптимальных условиях. Результаты исследований методом рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии показывают, что в наночастицах ZnO отсутствует фаза MgO . Ультразвуковое воздействие на суспензии, содержащие коллоиды Au и частицы TiO_2 , может привести к образованию наночастиц Au , интеркалированных в мезопористую структуру TiO_2 , которая демонстрирует улучшенные фотокаталитические свойства [94].

Воздействие ультразвуковых ударных волн на уже существующие частицы в жидкости также представляет собой интересное использование физических эффектов ультразвука. Турбулентный поток и микропотоки делают ультразвуковое облучение эффективным средством для перемешивания жидкостей, эрозии твердых поверхностей и облегчения межчастичных столкновений в суспензиях твердых частиц в жидкостях [95–98].

Например, ультразвук высокой интенсивности может перемещать металлические микрочастицы, взвешенные в жидкофазной суспензии, друг к другу на высоких скоростях (сотни метров в секунду), вызывая локальное плавление в точке столкновения и последующую агломерацию частиц металлов с относительно низкой температурой плавления (например, Sn , Zn , Cr). Если температура плавления металла выше ~ 3000 К, плавления в точке удара не происходит. Кроме того, агломерация металлических частиц наблюдается лишь в довольно узком диапазоне радиусов в диапазоне нескольких микрон. Ни слишком большие, ни слишком маленькие частицы не могут набрать скорость, достаточную для того, чтобы вызвать локальное плавление и последующую агломерацию.

Ультразвуковая обработка порошков оксидов металлов (т.е. суспензий порошков в жидкофазных средах, облученных ультразвуком высокой интенсивности) может привести к неожиданным улучшениям их физических свойств. В ряде работ авторы сонохимически модифицировали Fe_2O_3 с помощью $\text{Mn}(\text{III})$ путем обработки ульт-

тразвуком суспензии аморфных наночастиц Fe_2O_3 и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в декагидронафталине [99]. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, допированный Mn(III) и полученный путем последующего прокаливания, демонстрирует необычную стойкость к фазовому переходу от $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в более стабильный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ во время высокотемпературной термообработки.

Другим интересным результатом явилось значительное улучшение сверхпроводящих свойств $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ путем обработки суспензии порошка $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ в декане высокоинтенсивным ультразвуком [100]. Индуцированные ультразвуком столкновения между частицами привели к значительному усилению межзеренного взаимодействия, определяющего критическое магнитное поле, ограничивающее поля, которые могут быть созданы с использованием сверхпроводника $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

Сонохимические методы также оказались полезными синтетическими инструментами для производства полых металлических халькогенидных наноструктур. Полые неорганические сферы привлекли внимание из-за их потенциального использования в различных приложениях (например, катализ, фотонные материалы и даже доставка лекарств). Типичные пути синтеза включают использование расходных материалов-матриц, таких как предварительно сформированные коллоиды диоксида кремния или полимера, что делает процесс синтеза сложным и неэффективным с точки зрения времени и стоимости. Однако сонохимический синтез обеспечивает простой и быстрый способ получения полых неорганических сфер, часто без использования носителей.

Обнаружено, что сонохимический синтез превосходит традиционные методы даже в производстве высококачественных полупроводниковых наночастиц (т.е. квантовых точек). В недавних работах было выделено несколько преимуществ сонохимической процедуры по сравнению с термическим синтезом: лучший контроль над скоростью роста нанокристаллов с помощью интенсивности ультразвука и значительно более низкие температуры реакции [101]. Квантовые точки ядра/оболочки CdSe/ZnS , полученные с помощью двухэтапного сонохимического метода, демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию с квантовой эффективностью 50–60% и узким распределением по размерам (~10%). Этот простой путь синтеза обеспечивает альтернативный способ крупномасштабного синтеза высоколюминесцентных полупроводниковых наночастиц.

Сонохимический синтез также дает преимущества при синтезе карбидов тугоплавких металлов. Карбиды металлов (например, карбиды молибдена и вольфрама), как правило, получают реакцией металла и углерода при чрезвычайно высокой температуре, а сами карбиды по своей

природе тугоплавкие. По этим причинам получение наноструктурированных карбидов металлов с большой площадью поверхности и высокой пористостью остается серьезной проблемой для материаловедов. Был разработан простой сонохимический способ получения наноструктурированных карбидов молибдена и вольфрама (Mo_2C и W_2C соответственно) [102]. При их синтезе аморфные оксикарбиды были впервые получены сонохимическим разложением гексакарбонила молибдена или гексакарбонила вольфрама в гексадекане. Затем кислород удаляли термообработкой в газовой смеси CH_4/H_2 1 : 1. Этот альтернативный путь не только позволяет проводить низкотемпературный синтез, но также позволяет получать уникальные наноструктуры карбидов. Данные электронной микроскопии показали, что полученные продукты представляют собой пористую совокупность частиц нанометрового размера, а площадь поверхности Mo_2C и W_2C составила 130 и 60 м²/г соответственно.

Физические эффекты ультразвука часто используются для осаждения наночастиц на поверхность подложек. Ряд исследователей сообщили о сонохимическом осаждении образовавшихся *in situ* наночастиц благородных металлов на различных субстратах (например, диоксид кремния, углерод или полимер) [103, 104]. Этот сонохимический процесс значительно сокращает время реакции, обеспечивая равномерное покрытие наночастиц на субстратах. Кроме того, наночастицы благородных металлов можно легко закрепить на различных подложках без изменения свойств поверхности (например, прикрепления тиолов к поверхности подложки) с помощью этой процедуры.

Помимо осаждения благородных металлов, был продемонстрирован сонохимический способ покрытия наночастиц оксидов металлов кремнеземом или сульфидами металлов (например CdS). В ряде исследований описано сонохимическое покрытие кремнезема наночастицами Fe_3O_4 [105]. В этой работе ультразвуковое облучение в значительной мере способствует однородности гидролиза тетраэтилортосиликата и предотвращает агломерацию золь кремнезема за счет улучшения массопереноса золь кремнезема на поверхности наночастиц Fe_3O_4 , что приводит к получению наночастиц типа ядро-оболочка с однородным покрытием. Мало того, что время золь-гель реакции значительно сокращается, но также можно легко изменять толщину покрытия из диоксида кремния на наночастицах Fe_3O_4 с помощью времени обработки ультразвуком в этом синтетическом пути. Ряд авторов также сообщили о сонохимическом покрытии силаном наночастиц TiO_2 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [106]. Было синтезировано и покрытие из диоксида кремния на наночастицах

оксида индия, а также олова с помощью сонохимического метода. Сонохимическое осаждение сульфидов металлов на оксиды металлов представляют собой альтернативный способ производства гетероструктурированных композитов ядро/оболочка [107, 108]. Так, были сонохимически синтезированы гетероструктуры ядро/оболочка SnO_2/CdS и ZnO/CdS . Ультразвуковое облучение также улучшает полимерные покрытия на подложках — продемонстрировано, что турбулентность, вызванная ультразвуком, приводит к равномерному покрытию наночастиц [109, 110].

Для получения наноструктурированного слоя ZnO в качестве матрицы в электрохимических сенсорах, наностержни и наночешуйки ZnO были выращены на подложке Si путем обработки соли цинка с гексаметилентетрамином, который служил в качестве агента, определяющего форму [111].

Объединив физические и химические эффекты ультразвука, был успешно получен бифункциональный катализатор, в котором внешняя поверхность цеолита допирована частицами катализатора Mo_2C нанометрового размера [112]. При приготовлении катализатора $\text{Mo}_2\text{C}/\text{цеолит}$ суспензию гексакарбонила молибдена и цеолита в гексадекане облучали ультразвуком высокой интенсивности в потоке аргона. Этот простой сонохимический путь дает равномерно диспергированные наночастицы Mo_2C диаметром ~ 2 нм на внешней поверхности цеолита, значительно улучшая дисперсность полученных обычными методами (например, адсорбцией или ионным обменом) наночастиц, образованных в катализаторах на носителе. Хотя Mo_2C сам по себе не катализирует ароматизацию метана, обнаружено, что полученный сонохимическим путем бифункциональный катализатор чрезвычайно активен для этой реакции.

Сонохимическое осаждение неорганических наночастиц на твердые подложки (например, диоксид кремния или углеродные нанотрубки) использовалось для создания полых наноструктур. Был разработан сонохимический синтез полых сфер MoS_2 и MoO_3 [113]. Ультразвуковое облучение суспензии наносфер гексакарбонила молибдена, серы и кремнезема в потоке Ag дает композит $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$. Аналогичная процедура, выполняемая в присутствии воздуха и в отсутствие серы, дает композит $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. Последующая обработка HF выщелачивала сферы кремнезема, в результате чего образовывались полые сферы из MoS_2 и MoO_3 . Из-за значительного увеличения количества краевых дефектов и улучшенной доступности как внутренней, так и внешней поверхности полых наносфер MoS_2 каталитическая активность полого MoS_2 в отношении гидроdesульфуризации тиофена превосходит таковую у

сонохимически приготовленных наноструктурированных и обычных аналогов микронных размеров. Интересно, что при термообработке полые сферы MoO_3 претерпевают необычное фазовое превращение в усеченные кубические полые кристаллы, в результате чего получают первые полые монокристаллы.

Помимо покрытия объемных материалов, сонохимические подходы также могут использоваться для покрытия наноструктурированных поверхностей наночастицами. Иерархически структурированные микросферы ZnO были покрыты сонохимически полученными наночастицами CdS в качестве фотосенсибилизатора для получения иерархического фотокатализатора, который был бы более активен за счет поглощения видимого света, чем один ZnO [114]. В то время как ZnO получен путем гидротермального синтеза, наночастицы CdS были получены обработкой ультразвуком водного раствора хлорида кадмия и тиомочевины с диспергированными микросферами ZnO . Тиомочевина была восстановлена сонохимически с образованием сульфидных анионов, которые осаждались водным раствором кадмия с образованием сферических наночастиц CdS размером 50–100 нм. Граница между ZnO и наночастицами CdS чистая, без буферной зоны между двумя материалами, как было показано методом просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ. Было высказано предположение, что физические эффекты ультразвука могут играть роль в очистке поверхности ZnO и обеспечении мест для кристаллизации CdS . В тестах на фотодеградацию с родамином В иерархический ZnO/CdS показал улучшенную активность при солнечном облучении по сравнению с каждым материалом по отдельности, что авторы объяснили более эффективным разделением зарядов в композитном материале.

Точно так же наночастицы ZnO получены сонохимически и одновременно нанесены на поверхность текстиля для создания антимикробной поверхности в одну стадию [115]. Наночастицы серебра и CuO [116] также были сформированы сонохимически на текстильных и бумажных поверхностях аналогичным образом. Конкретный механизм, с помощью которого эти наночастицы подавляют рост микробов, пока не совсем понятен, хотя хорошо известно, что эти ионы металлов токсичны для бактерий. Простота покрытия различных материалов неорганическими наночастицами с помощью ультразвука может быть полезна для других применений, помимо антибактериальной активности, таких как изменение гидрофобности поверхности.

Сонохимические подходы предлагают альтернативный путь синтеза для получения различных наноструктурированных углеродных материалов

(например, углеродных нанотрубок, нанопластинок, наносвитков и т.д.). В то время как традиционные методы синтеза таких углеродных наноструктур требуют сложных условий (например, высокой температуры, высокого вакуума, высоковольтного дугового разряда или высокоэнергетического электронного пучка), недавно разработанный сонохимический метод можно проводить в условиях окружающей среды (например, при комнатной температуре и атмосферном давлении), а иногда и без использования металлического катализатора.

Ультразвук стал мощным инструментом для химического приготовления однослойного и многослойного графена [117]. При типичном синтезе оксида графена чистый графит окисляется методом Хаммерса с образованием оксида графита, который имеет увеличенное межслоевое расстояние по сравнению с графитом и, следовательно, сила Ван-дер-Ваальса меньше. После мягкой обработки ультразвуком (достаточно обработки ультразвуком в ванне) могут быть получены однослойные структуры оксида графена, которые затем могут быть химически восстановлены до графена. Более простой метод получения графена — прямое жидкофазное расслоение графита обработкой ультразвуком. Для получения высоких выходов расслоенного графена из графита поверхностная энергия растворителя должна соответствовать поверхностной энергии графита, т.е. 40–50 мДж/м². Обработка графита ультразвуком в подходящих растворителях (например, N-метилпирролидоне) может привести к образованию однослойных и нескольких слоев графена. Ультразвук также часто используется для распуывания однослойных углеродных нанотрубок, которые обычно образуют пучки из-за сил Ван-дер-Ваальса.

Помимо прямого синтеза углеродных наноструктур из прекурсора, ультразвук может вызывать сильные изменения морфологии предварительно синтезированных углеродных материалов. Обнаружено, что обработка ультразвуком дисперсии расслоенного графита в этаноле дает углеродные наносвитки с высокой эффективностью преобразования (80%). Контрольные эксперименты показали, что обработка ультразвуком важна и для образования наноспиралей.

Сонохимический синтез углеродных материалов с большой площадью поверхности также представляет интерес, о чем недавно подробно рассказано в работе [118]. Как и в примерах, упомянутых выше, были предприняты попытки нанести наночастицы, полученные с помощью сонохимии, на графеновую подложку. Получены наночастицы TiO₂ размером 5 нм, нанесенные на пластинки графена путем ультразвукового облучения суспензии оксида графена с TiCl₄ в этаноле

с последующим восстановлением оксида графена [119]. Композит показал улучшенную активность по сравнению с одним TiO₂ в фотокаталитическом разложении метиленового синего. Авторы объясняют это улучшение отчасти способностью графена уменьшать рекомбинацию электронно-дырочных пар. Сонохимия использовалась для связывания оксида графена и графена с другими наночастицами, включая Au [120] и Fe₃O₄ [121]. Сами графеновые нанопластины получены из восстановления оксида графена с помощью ультразвукового облучения [122]. Было высказано предположение, что в дополнение к диспергированию и активации поверхности оксида графена радикалы, образующиеся во время коллапса кавитационных пузырьков, также могут играть роль в ускорении восстановления оксида графена гидразином.

Вместо того чтобы получать графен путем восстановления оксида графена, ряд авторов использовали сонохимический метод для отделения графена от графита и одновременной его функционализации с помощью полистирола для улучшения его дисперсности [123]. Стирол был выбран в качестве подходящего растворителя для расслоения графита, так как он имеет поверхностное натяжение 35 дин/см, что хорошо соответствует поверхностной энергии графита. Кроме того, в сонохимических условиях стирол будет производить радикалы, которые могут химически прикрепляться к поверхности пластинок расслоенного графена и функционализировать их, улучшая таким образом их диспергируемость. С помощью этого метода были получены коллоидные системы из однослойного и многослойного графена, как показано методом ПЭМ. Функционализированный полистиролом графен был растворен в диметилформамиде, тетрагидрофуране, толуоле и хлороформе, и растворы были стабильными в течение нескольких месяцев без осаждения. Другие полимеризуемые растворители, такие как 4-винилпиридин, также были способны производить функционализированный графен.

Получение люминесцентных углеродных наноточек (CD) с помощью ультразвука является еще одним примером другого возможного углеродного материала, полученного с помощью сонохимии, а также примером, когда разграничение первичной и вторичной сонохимии становится неоднозначным [124]. Углеродные наноточки были изготовлены обработкой ультразвуком водного раствора лимонной кислоты в качестве источника углерода и этилендиамина в качестве источника азота, оба в довольно высокой концентрации (0.5–1 М). Обработка раствора ультразвуком в течение восьми часов давала частицы размером 3–7 нм, как показано с помощью ПЭМ. Рентгеновская дифракция показала, что частицы были аморф-

ными. Углеродные наноточки имели полосу поглощения при 354 нм и люминесценцию при 450 нм при возбуждении светом 360 нм. Путем оптимизации соотношения и концентрации лимонной кислоты/этилендиамина были получены частицы с квантовым выходом до 77%. Это высокий показатель по сравнению с другими известными методами синтеза углеродных наноточек.

Акустические колебания используют также в процессе получения наноразмерных катализаторов и для повышения их активности. Ультразвук успешно используют для получения нанесенных катализаторов (носители – силикагель, оксид алюминия, слоистые неорганические материалы).

Систематическое исследование воздействия ультразвука на новые полимерные палладиевые каталитические системы, содержащие наноразмерные коллоиды металлов, позволило сделать вывод о значительном влиянии акустических колебаний на активность этих катализаторов в реакциях селективного гидрирования тройной связи ацетиленовых спиртов в двойную [125]. Высокая дисперсность активной фазы катализатора достигалась и в результате использования ультразвука на стадии приготовления нанесенных рутениевых катализаторов. Ультразвук оказывает сильное влияние на генезис и свойства алюмогеля, широко применяемого в качестве носителя катализаторов гидрирования и дегидратации, а также носителя активной фазы адсорбционных катализаторов. В ультразвуковом поле ускоряется кристаллизация алюмогеля, его поверхность возрастает на 40% по сравнению с образцами, не обработанными ультразвуком. В результате формируется вторичная структура, состоящая из более мелких агрегатов с сильно развитой поверхностью, и повышается гидрофильность частиц, что препятствует их укрупнению.

Улучшение каталитических свойств оксидов при применении ультразвукового воздействия может быть вызвано изменением количества и структуры (состава) активных центров, что согласуется с выводами, сделанными при исследовании окисления этанола на платине и палладии. Электронно-микроскопический анализ образцов, приготовленных с использованием и без использования ультразвукового воздействия, показал, что применение ультразвука обеспечивает более однородное распределение компонентов. Этот вывод соответствует результатам анализа палладиевых катализаторов [125].

Существует возможность звукохимического синтеза различных наноструктурных каталитических материалов с применением высокоинтенсивного ультразвука [126]. При распаде металлорганических соединений под действием ультразвука удельная поверхность твердой фазы, состоящей из агломератов нанокластеров, увеличивается. Таким

способом были синтезированы, например, наноструктурированные металлы и сплавы пентакарбонила железа и трикарбонилнитрозилкобальта, получен карбид металла из гексакарбонила молибдена. Эти материалы являются активными гетерогенными катализаторами риформинга углеводородов и гидрирования CO.

Методом сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии было показано, что действие акустического поля не изменяет размера наночастиц, однако заметно влияет на морфологию поверхности. Так, сонолиз позволяет получить наноразмерный никель, удельная поверхность которого близка к удельной поверхности никеля Ренея [125]. Вначале поверхность, имеющая кристаллическое строение, под действием звука сглаживается, а затем происходит “слипание” частиц, которое, как полагают, и является главной причиной понижения скорости гидрирования при длительном действии ультразвука. Однако с физической точки зрения эффект “слипания” частиц трудно объяснить, поскольку для осуществления этого процесса необходимо нагреть частицы до температуры плавления, а это возможно при их минимальной относительной скорости в момент столкновения, равной ~15000 м/с, что в 30 раз больше реально наблюдаемой (~500 м/с) и почти в 10 раз превышает скорость звука в жидкости.

Повышение скорости и селективности большинства химических каталитических реакций в ультразвуковом поле, вероятно, обусловлено возникновением кавитации: под действием акустических волн в жидкости происходят образование и рост парогазовых пузырьков, которые осциллируют, пульсируют и “схлопываются”.

Установлено, что ультразвук увеличивает удельную поверхность наноматериалов, так как кавитация препятствует агломерации частиц. При действии ультразвука на твердые тела, в том числе на наночастицы, увеличивается содержание мелких частиц (3–5 нм), изменяется их лиофильность. Возрастание активности и реакционной способности наночастиц при ультразвуковом воздействии зачастую на несколько порядков превышает возрастание их удельной поверхности. Это может быть связано со специфическим действием ультразвука на природу активных центров. Изменение природы активных центров влияет не только на реакционную и физическую способность, но и на селективность реакций, которые могут происходить в присутствии наночастиц. Скорость реакций в ультразвуковом поле в течение длительного времени остается постоянной. т.е. увеличивается стабильность наночастиц. Помимо этого, акустические волны способны изменять энергию активации и порядки реакций. Применение ультразвука позволяет в ряде случаев проводить реакции без межфазного катализатора.

Актуальной задачей является использование ультразвукового воздействия и резонансных колебаний для создания гетерогенных наноразмерных и наноструктурированных частиц с искусственно контролируруемыми функциями. Гетерогенные реакции с участием наночастиц в жидкой фазе лимитируются диффузией реагентов и/или продукта к поверхности наночастиц. Применение ультразвуковых колебаний приводит к возрастанию скорости реакции в несколько раз в зависимости от размера частиц.

Оптимальные параметры ультразвукового воздействия индивидуальны для каждого типа наночастиц и каждой реакции. Явление дезактивации наночастиц, которое иногда наблюдается при увеличении длительности и интенсивности ультразвуковой обработки, можно объяснить перестройкой активных центров, которая в свою очередь связана со значительным изменением морфологии поверхности частиц.

Обобщая приведенный выше материал, необходимо выделить следующие важные моменты. Применение ультразвука в химии, в частности, в получении наночастиц – один из наиболее удачных примеров использования нетрадиционных физических методов воздействия на реакционную систему. В настоящем разделе отражены лишь основные результаты изучения возможности применения ультразвукового воздействия для приготовления, активации и регенерации различных наноразмерных систем, а также для проведения физико-химических реакций. Уникальные результаты воздействия ультразвука делают весьма привлекательными перспективы его технологического использования, а также представляют значительный интерес для фундаментальных исследований [127–130].

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

В предыдущих разделах было показано, что синтез функциональных наноразмерных материалов и гибридных наночастиц с заданными свойствами путем контролируемого диспергирования материалов в ультразвуковой кавитации и активированного ультразвуком взаимодействия с неорганическими и органическими соединениями может служить основой направленного получения и модификации поверхностей микро- и наночастиц в гетерофазных системах. Полученные результаты по действию ультразвука на дисперсные системы открывают новые подходы к получению частиц с контролируемыми характеристиками и параметрами поверхностного слоя, что имеет большое практическое значение для повышения качества получаемых на их основе композиционных материалов.

Однако в этом случае возможности синтеза лимитируются чисто физическими принципами ультразвукового воздействия, кроме того, ультразвуковая кавитация в ряде случаев не способна разрушать прочные кристаллические структуры. Такой способностью обладает плазма.

Плазменный синтез наночастиц является одним из наиболее распространенных методов, поскольку может обладать высокой производительностью при высоком качестве наночастиц. Наночастицы синтезируются в условиях, где плазма термодинамически нестабильна относительно формирования конденсированной фазы, например в условиях пересыщенного пара, создаваемого при испарении материала в плазме и его последующем охлаждении (однако это понятие включает также “химическое пересыщение”, при котором фазным молекулам термодинамически предпочтительно вступать в химические реакции с формированием конденсированной фазы). Основным физическим механизмом синтеза частиц в таких условиях является процесс гомогенной нуклеации с формированием первичных ядер. Ядра с размерами более некоторого критического значения уменьшают свою свободную энергию путем дальнейшего роста в зоне нуклеации. Однако дополнительными механизмами укрупнения размеров частиц являются, как правило, коалесценция и коагуляция. В практических условиях пересыщение пара, как правило, достигается при его быстром охлаждении. Охлаждение в свою очередь может осуществляться, в основном, либо контактом с холодным газом, либо при расширении паровой смеси (в том числе через аэродинамические сопла).

Плазмохимический синтез часто используется для получения наноразмерных частиц оксидов, боридов, карбидов, нитридов и т.д. В этом методе используют низкотемпературную (4000–10000 К) азотную, аммиачную, водородную, углеводородную либо аргоновую плазму, которую создают с помощью дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов [9]. Характеристики получаемых нанопорошков зависят от используемых реагентов, технологии синтеза и типа оборудования. Частицы таких порошков чаще всего представляют собой монокристаллы размерами от 10 до 100–200 нм и более. Основные условия получения наночастиц в плазме – протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей твердой фазы при малой скорости их роста. При плазмохимическом синтезе обеспечиваются высокие скорости образования и конденсации соединения и достаточно высокая производительность. Основные недостатки этого метода – широкое распределение синтезирующихся частиц по размерам (т.е. низкая селективность процесса), а также большое содержание примесей в получаемых наночастицах. С ис-

пользованием плазмохимического синтеза могут быть получены высокодисперсные порошки нитридов и карбидов металлов, а также оксидов магния, иттрия, алюминия и т.д. [131–133].

Процесс плазмохимического синтеза наночастиц происходит следующим образом. При высокой температуре плазмы все исходные вещества переходят в газообразное ионизированное состояние. Наличие ионов приводит к большим скоростям взаимодействия и короткому ($\sim(10^3-10^6)$ с) времени реакций. Активные частицы образуются в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазменных реакторах. Наиболее высокие мощность и коэффициент полезного действия у дуговых плазменных реакторов, однако полученные в них материалы часто загрязнены продуктами эрозии электродов, в то время как безэлектродные высокочастотные и плазменные СВЧ-реакторы лишены этого недостатка. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия. Варьируя место и скорость закалки, можно получать нанопорошки с заданными составом, формой и размером частиц [9].

Наночастицы, синтезированные плазмохимическим методом, имеют большую избыточную энергию, поэтому их химический и фазовый состав может не соответствовать равновесной фазовой диаграмме. Получить наночастицы требуемой стехиометрии помогает кратковременный дополнительный отжиг продукта в контролируемой атмосфере.

Разновидностью плазмохимического синтеза является газо(паро)фазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей смеси [134, 135]. Конкурентоспособность этого метода обусловлена его надежностью и экономичностью. При лазерном нагреве исключено загрязнение смеси и обеспечена возможность контроля гомогенного зародышеобразования. Другие преимущества лазерного нагрева: отсутствие поверхностей, вызывающих гетерогенное зародышеобразование и возможность управления процессом. Лазер – источник монохроматического излучения с большой яркостью, благодаря чему достигается высокая степень его преобразования в тепло.

Термические способы формирования наночастиц в плазме можно охарактеризовать как интенсивные, т.е. обладающие высокой производительностью. К таким способам относится, например, испарение рабочего материала под воздействием плазменных факелов, искровой эрозии, электрического взрыва проводников, мощных источников сфокусированного лазерного излучения [136] и электронных пучков [137]. К достоинствам двух последних способов можно отнести возможность получения ультрачистых нанопроductов, в том числе тугоплавких металлов и соединений при

синтезе в вакууме. Однако высокая стоимость оборудования и относительно небольшая производительность определяют их ограниченное использование.

Взрывное испарение металлических проводников при пропускании мощных коротких импульсов тока (электрический взрыв), сопровождающееся электрическим разрядом в парах проводника, способно обеспечить дешевый синтез нанопорошков ($40-200$ г/кВт · ч) с производительностью, лимитируемой скоростью замены проводника [138]. Однако качество наночастиц при этом невысокое (неправильная форма, большой разброс размеров), что значительно сужает область их использования.

Наиболее высокопроизводительными являются способы, основанные на использовании квазистационарной плазмы для испарения или разложения материала, в том числе мощные плазменные струи (факелы), плазма высокочастотных индукционных разрядов, электродуговые разряды и др.

При использовании термической плазмы, формируемой в буферном газе, для испарения и разложения рабочего материала последний может вводиться в нее в виде твердых микрочастиц – прекурсоров, очень маленьких капелек (спрей, аэрозоль), а также газов. В электродных разрядах этот материал может быть помещен в полости одного из электродов, либо является материалом одного из электродов. После термическом разложении рабочего материала его атомы могут либо предварительно химически реагировать с окружающей средой, либо непосредственно конденсироваться в форме наночастиц при охлаждении пара.

Известен способ получения нанопорошков [139], использующий плазменный синтез, включающий зажигание дуги между материалом и электродом для генерации плазмы с температурой, достаточно высокой для испарения или разложения материала и формирования пара, инжекцию разжижающего газа с температурой по крайней мере около 1000 К в плазменный реактор (производится через отверстие, физически отделенное от рабочего газа плазменного факела), транспортировку пара с помощью плазменного и разжижающего газов в охлаждающую трубу (где пар охлаждается и конденсируется с формированием порошка), которая состоит из первой секции для непрямого охлаждения или нагревания пара, вызывающих рост частиц и кристаллизацию, и второй секции, связанной с первой, для охлаждения частиц и сбора их в коллектор. Способ позволяет получать порошки различных проводящих материалов (чистых металлов, сплавов, керамик, композитов). Эти материалы могут служить расходуемым анодом, либо размещаться в проводящем (или непроводящем) охлаждаемом

тигле. Производительность способа может составлять около 2 кг/час при мощности 50–100 кВт.

Тем не менее, существенным недостатком этого и подобного способов является сложность технической реализации, а также низкое качество частиц (количество частиц с размером менее 200 нм составляет около 10% при широком распределении по размерам). Низкое качество частиц этого способа является следствием трудностей контроля роста и коагуляции частиц, например из-за неоднородности условий охлаждения паровой фазы при турбулентном смешивании с охлаждающим газом. Это делает невозможным их использование, в частности, для нанесения высокоэффективных каталитических покрытий и в нанoeлектронных устройствах.

Снижение турбулентности в потоке испаренного материала и/или охлаждающего газа делает процесс охлаждения пара более однородным, что приводит к более узкому распределению частиц по размерам. Для реализации такого процесса известны способ и устройство для его реализации [140]. Способ включает подачу рабочего материала в нагревательный элемент, размещенный в изолированной камере для испарения этого материала; обеспечение возможности потоку пара течь вверх в ламинарном режиме под действием свободной конвекции; инъекцию охлаждающего газа вверх от точки ниже нагревательного элемента параллельно и в контакте с потоком пара при одинаковой скорости; регулирование потока охлаждающего газа для обеспечения ламинарности потоков пара и газа; создание условий для газа и пара подниматься и эффективно перемещаться достаточно долгое время для синтеза наноразмерных частиц; направление потока газа с частицами в коллектор внутри камеры. Способ позволяет несколько сузить распределение синтезируемых наночастиц по размерам, однако величина и размер частиц остаются на уровне, не удовлетворяющем требованиям для создания высокоэффективных каталитических покрытий и высокоплотных устройств памяти, в основном, вследствие неопределенности времени нахождения частиц в протяженных зонах нуклеации и коагуляции. Однако свободное расширение пара способно обеспечить его быстрое охлаждение, достаточное для процесса нуклеации с последующим ростом частиц путем коалесценции [141].

Более быстрое охлаждение пара может быть достигнуто при адиабатическом и изoэнтропийном его расширении в соплах [142, 143]. При достаточно больших градиентах давления скорость истечения потока пара может достигать сверхзвукового уровня, а скорость охлаждения при этом свыше 10^8 К/с. Это позволяет синтезировать наночастицы с более узким распределением по размерам, чем при использовании охлаждающего газа.

Однако получение таких параметров требует использования очень мощных и дорогих насосов. Кроме того, поскольку характерные размеры зоны охлаждения пара и синтеза частиц находятся, как правило, в сантиметровом диапазоне, время нахождения отдельных наночастиц в зоне нуклеации и коагуляции может значительно различаться, что приводит к уширению величины распределения частиц по размерам.

Одним из эффективных способов уменьшения размеров синтезируемых частиц, а также сужения распределения по размерам, является уменьшение размеров зоны синтеза (реактора), что позволяет на порядок уменьшить время нахождения частицы в этой зоне микрореактора (миллисекунды вместо секунд) по сравнению с обычными устройствами синтеза наночастиц. Формирование микроплазмы может производиться, например, при использовании абляции материала под воздействием мощных импульсов сфокусированного лазерного излучения [144], микрозарядов в жидкости [145], высокочастотного разряда в микрокапиллярах [146].

В методе получения наночастиц в плазменном микрореакторе с атмосферным давлением ограничение времени нахождения наночастиц в зоне нуклеации, роста и коагуляции достигается путем использования термической плазмы микрозарядов [147]. Этот способ синтеза наночастиц включает использование плазменного микрореактора, содержащего катод, анод и контейнер, имеющий выпуск газа. Катод и анод разделены промежуточком внутри контейнера. При этом реализуется подведение первого газового потока через катод в промежуток и подведение второго газового потока через анод, по крайней мере, в первую часть промежутка, затем поджиг плазменного разряда при величине давления, равном или выше атмосферного, и поддержание плазменного разряда при величине давления, так же равном или выше атмосферного. В этих условиях наночастицы образуются при поддержании плазменного разряда. Предложены также варианты реализации способа, различающиеся составом газа первого и второго потоков, величиной их давления, материалом синтезируемых частиц и их размерами, особенностями сбора частиц (в жидкости, на субстрате), введением непрерывного процесса анализа частиц по размеру, величине квантового выхода синтезируемых кремниевых наночастиц.

В работе [148] приведено описание одного из вариантов экспериментального устройства для реализации этого метода. Электрический разряд формируется между капиллярным трубчатым катодом из нержавеющей стали с внутренним диаметром 180 мкм и металлическим трубчатым анодом с внутренним диаметром 1 мм. Эти электроды помещены в пирексовую трубку с зазором

между ними 0.5–2.0 мм. Постоянные напряжение и ток могут варьироваться в диапазонах 0–1000 В и 3–10 мА соответственно. Газ-прекурсор, в данном случае SiH_4 , чистый или в смеси с Ag вводится в межэлектродный разряд через капилляр катода. Второй поток Ag, охлаждающий, вводимый снаружи электродов, примерно в три раза выше, чем первый поток через катод, что позволяет снизить коагуляцию частиц в плазменной зоне синтеза. Время нахождения частиц в зоне синтеза не превышает в оптимальных условиях 1 мс. Синтезируемые частицы поступают через трубчатый анод на коллектор.

Данный способ имеет ряд преимуществ перед обычными. Например, некоторые варианты предусматривают использование высокоплотных микрозарядов для синтеза наночастиц кремния. В этом случае микрореактор при атмосферном давлении используется как реактор с ограниченным временем пребывания частиц в зоне реакции. Так, время пребывания частиц в зоне нуклеации может быть ограничено миллисекундами, что позволяет, например, производство ультрадисперсных частиц с узким распределением по размерам. В случае использования в качестве первого газа смеси аргон/силан (SiH_4) можно синтезировать наночастицы кремния с размерами в несколько нанометров, в том числе менее 2 нм. Сбор этих частиц возможно осуществлять на коллекторе, или на субстрате, или в жидкости непосредственно после синтеза. В еще одном варианте исполнения использование высокоплотного режима ускоряет рост частиц. В некоторых вариантах парофазный синтез наночастиц сочетается с *in situ* измерениями размеров и распределения частиц по размерам. Для этого может использоваться, например, радиальный дифференциальный анализатор мобильности (RDMA) частиц.

К недостаткам этого способа следует отнести, прежде всего, низкую производительность, обусловленную очень низкими значениями разрядных токов между электродами (в основном в миллиамперной области) [148]. Малая величина потока частиц и низкая производительность существенно затрудняют возможность промышленного использования данного метода. Кроме того, синтез чистых наноматериалов в таком микрореакторе требует использования особо чистых газов (99.9995% для аргона) с дополнительной системой очистки в прогреваемом медном резервуаре и прецизионной системы напуска газов, что усложняет систему и удорожает синтез.

Известен также метод получения наночастиц путем электродиспергирования жидких макрокапель, генерируемых катодными пятнами вакуумной дуги [149]. В этом способе, в отличие от описанных ранее, наночастицы образуются не в результате их синтеза из паровой фазы, а в

результате деления макрокапель в плазме с определенными параметрами за счет приобретения ими заряда и развития Рэлеевской (капиллярной) неустойчивости относительно процесса деления. Сформированные в результате такого деления жидкие наночастицы затвердевают при прохождении через плазму и осаждаются на носителе. Генерация макрокапель осуществляется в результате поджига и поддержания дуговых плазменных микрозарядов между катодом и анодом в катодных пятнах в предварительно вакуумированной камере. Этот способ получения наночастиц достаточно прост, но, тем не менее, его существенным недостатком является низкая производительность, обусловленная низкой эффективностью генерации капельной фазы при использовании вакуумно-дугового разряда. Доля капельной составляющей в продуктах эрозии катода чрезвычайно низка для тугоплавких материалов (0.83% для Mo) и невысока для легкоплавких материалов (35.6% для Al) [150]. Остальная часть продуктов эрозии катода в вакуумном дуговом разряде приходится на паровую фазу (ионизированную и нейтральную).

Перспективами развития этих подходов должны являться устранение указанных недостатков и создание сравнительно простого, дешевого и высокопроизводительного плазмохимического метода получения наночастиц, в том числе особо чистых, с узким распределением по размерам при их синтезе путем испарения материала катода, естественного расширения образовавшегося пара из катодных пятен в вакуум и/или низкоплотную холодную плазму межэлектродного промежутка, его охлаждения и нуклеации в зоне или зонах первичного синтеза и/или путем транспортировки при помощи электромагнитных полей непревращенной при испарении и естественном расширении в вакуум ионизированной части пара в зону или зоны вторичного синтеза и его обработки в этих зонах низкотемпературной плазмой и/или химическим газообразным агентом, и/или ионным, и/или электронным, и/или молекулярным пучком [151].

При этом поддержание дуговых плазменных микрозарядов между катодом и анодом в катодных пятнах возможно при приложении напряжения не менее 10 В, осаждении наночастиц на коллектор или носитель при давлении в камере не более 10 Па, а синтез наночастиц путем испарения материала катода при разрядном токе должен быть не менее 1 А. Управление производительностью процесса синтеза наночастиц возможно осуществлять изменением величины разрядного тока между катодом и анодом.

В частных случаях реализации такого метода для поджига и поддержания вакуумного дугового разряда используют постоянное или импульсно-периодическое напряжение между катодом и

анодом с произвольным соотношением длительностей импульса и паузы (скважностью импульсов). В качестве расходоуемого рабочего материала катода могут быть использованы чистые металлы, в том числе тугоплавкие, полупроводники, сплавы, графит и другие электропроводящие материалы. Величина рабочего давления определяется либо остаточным давлением в камере после вакуумирования, либо величиной потока инертного газа или газа-реагента, в частности азота, или кислорода, или метана, или ацетилена, или смеси инертного газа и газа-реагента. При этом производительность процесса синтеза наночастиц меняется при изменении величины разрядного тока между катодом и анодом, либо при изменении соотношения длительностей импульса напряжения и паузы, либо при изменении того и другого [152].

Данный подход использует уникальные свойства вакуумной (катодной) дуги. Характерной особенностью развития межэлектродного разряда вакуумной дуги является концентрация разрядного тока в микроскопических нестационарных каналах, где плотность тока и мощности может достигать значений 100 MA/cm^2 и 10^9 Вт/cm^2 соответственно в силу малых размеров каналов ($\sim 10 \text{ мкм}$) и длительности их существования ($\sim 10^{-7} \text{ с}$) [153]. Формирование таких микроарядов является следствием взрывной электронной эмиссии из микронеоднородностей (геометрических и структурных) поверхности катода под действием сильного ($\sim 10 \text{ МВ/м}$) локального электрического поля. Высокая плотность мощности микроаряда обеспечивает интенсивное испарение участка поверхности катода (катодного пятна) размером порядка 10 мкм , частичную ионизацию пара и поддержание сильноточного разряда. При этом давление в плазменном микроаряде (катодном пятне) может достигать уровня 10^{10} Па , что определяет очень быстрое (взрывное) расширение микроаряда и ограничивает его длительность [154]. Скорость охлаждения нейтрального пара и плазмы катодных пятен определяется не только свободным их расширением в межэлектродный промежуток, но и высокими радиационными потерями, что в итоге ограничивает время жизни катодного пятна до $10^{-7} - 10^{-8} \text{ с}$ и соответствует скорости охлаждения 10^8 К/с [153]. При завершении микровзрыва из одного участка поверхности катода (катодного пятна) напряжение на промежутке катод-анод возрастает и микроаряд возникает на другом участке поверхности катода (другом катодном пятне). Таким образом, движение катодного пятна по поверхности катода является не материальным движением, а процессом, связанным с генерацией и распадом плазменных микроарядов на поверхности катода.

Чрезвычайно важным обстоятельством при этом являются малые характерные размеры таких

микроарядов ($\sim 10 \text{ мкм}$, как указывалось выше), что резко ограничивает длительность нахождения частиц в зонах нуклеации и роста. В сочетании с однородным по объему интенсивным охлаждением нейтрального пара и плазмы это позволяет достигать предельно низких значений размеров синтезируемых наночастиц и их узкого распределения по размерам. Кроме того, интенсивность коагуляции частиц понижается наличием на частицах одноименного заряда, который они получают естественным образом при движении в низкоплотной холодной плазме межэлектродного промежутка. Известно, что частицы в плазме приобретают отрицательный заряд в результате столкновений с электронами [155]. Непревращенная в наночастицы при испарении и естественном расширении в вакуум ионизированная часть пара может быть транспортирована при помощи электромагнитных полей в зону или зоны вторичного синтеза, где может быть реализован вторичный синтез наночастиц. Физические механизмы такой транспортировки и конструктивные схемы ее реализации известны и изложены, например, в работе [156].

Транспортируемые потоки плазмы материала катода могут также подвергаться фокусировке при помощи электромагнитных полей. Таким образом может производиться сжатие транспортируемых частиц и их последующее расширение в зоне или зонах вторичного синтеза наночастиц. Зоны вторичного синтеза могут быть отделены от области, в которой поддерживается вакуумный дуговой разряд и происходит первичный синтез наночастиц при расширении пара из микроарядов (катодных пятен) в вакуум диафрагмами, обеспечивающими, если необходимо, перепад давлений между зонами первичного и вторичного синтеза. В зонах вторичного синтеза наночастиц может быть использована обработка поступающей плазмы материала катода низкотемпературной плазмой и/или химическим газообразным агентом, а также и/или ионным, и/или электронным, и/или молекулярным пучком. Для некоторых материалов катода поддержание вакуумного дугового разряда в собственных парах в условиях вакуума затруднено. В этом случае в камеру после вакуумирования может быть введен поток инертного газа, стабилизирующего разряд. Инертный газ может вводиться в камеру также при одновременном напуске реактивного газа [151, 157]. Диапазон материалов синтезируемых наночастиц может быть существенно расширен использованием соответствующего реактивного газового наполнения в вакуумной камере, в том числе кислорода, или азота, или метана, или ацетилена. При этом возможно протекание соответствующих химических реакций в плазме или на поверхности носителя с образованием наночастиц оксидов, нитридов или карбидов металлов соответственно.

Такой метод обладает большей простотой и производительностью по сравнению с описанными выше аналогами, не требует использования газа-прекурсора и охлаждающего газа, а также эффективно использует продукты эрозии катода. Хотя процесс протекания отдельного микроарряда является сугубо импульсным ($\tau_p \sim 10^{-7}$ с), в целом режим работы устройства для реализации заявляемого способа можно характеризовать как высокопроизводительный стационарный процесс с ресурсом непрерывной работы, определяемым запасом материала катода (100 ч и более). Производительность этого процесса может легко регулироваться величиной разрядного тока. Кратное увеличение разрядного тока приводит также к "делению" катодного пятна, т.е. увеличению числа одновременно существующих микроаррядов, где каждое из них имеет примерно одинаковые параметры [158]. Использование вместо постоянного напряжения импульсно-периодического предоставляет дополнительную возможность вариации производительностью процесса синтеза наночастиц путем изменения соотношения длительности импульса напряжения и паузы. Таким методом можно воспроизводимо синтезировать наночастицы металлов, их соединений, полупроводников, графита и других электропроводящих материалов с высокой производительностью и длительным ресурсом работы устройства на основе использования эффективной конденсации паровой фазы в микроаррядах вакуумной дуги. Кроме того, возможно также проводить транспортировку непревращенной при естественном расширении в вакуум ионизированной части пара в зону или зоны вторичного синтеза наночастиц для повышения величины конверсии.

Чрезвычайно высокие значения плотности мощности в отдельно взятом микроарряде обеспечивают высокую скорость испарения материала в катодном пятне, а высокая скорость охлаждения при естественном расширении канала микроарряда в вакуум — интенсивный синтез наночастиц. Синтезируемые таким образом наночастицы осаждаются на коллектор камеры первичного синтеза наночастиц. Непрореагировавший поток плазмы фокусируется при помощи электромагнитных полей и транспортируется в камеру вторичного синтеза наночастиц, где он может расширяться, взаимодействовать с подаваемым технологическим газом (газами), и/или низкотемпературной плазмой, и/или электронным, и/или ионным, и/или молекулярным пучком. В результате осуществляется вторичный синтез наночастиц, осаждающихся на коллектор камеры вторичного синтеза. Однородность охлаждения при естественном расширении высокоплотной плазмы в вакуум и очень малое время жизни катодного пятна (микроарряда) обеспечивают высокое качество образующихся наноча-

стиц. Кроме того, за относительно большое время пролета через зону холодной низкоплотной плазмы межэлектродного промежутка наночастицы приобретают одноименный заряд (отрицательный), что препятствует укрупнению их размеров за счет коагуляции [151].

Для некоторых материалов катода (например, графита) поддержание устойчивого вакуумно-дугового разряда при низком уровне давления в вакуумной камере (менее 1 Па) может быть затруднено. Введение в камеру потока инертного газа, например аргона, может стабилизировать вакуумно-дуговой разряд. Использование в качестве технологической среды вакуума или инертного газа также исключает загрязнение нанопродуктов посторонними примесями [159]. Введение в камеры первичного и вторичного синтеза наночастиц потока газа-реагента, например азота или кислорода, или углеродосодержащих газов позволяет существенно расширить диапазон синтезируемых наноматериалов (например, нитрид титана TiN при использовании титанового катода и напуска азота). В некоторых случаях для обеспечения устойчивости вакуумно-дугового разряда и синтеза наночастиц химических соединений применяется одновременный ввод потоков инертного газа и газа-реагента. Геометрия катода может быть различной (планарная, цилиндрическая, конусная, полый катод и прочее). В качестве электропроводящего материала катода могут быть использованы металлы, в том числе тугоплавкие, полупроводники, графит или другие электропроводящие (как твердые, так и жидкие) материалы [160].

Наряду с широко используемыми методами плазмохимического синтеза наночастиц в газовой фазе интересным подходом является реализация плазмохимических реакций в жидкофазных средах. В этом случае, подбирая состав жидкой среды, возможно влиять на состав синтезируемых наночастиц.

В настоящее время известным видом стационарного плазменного разряда в жидких средах является широко используемый в технике дуговой разряд в водных электролитах. В последние годы такой разряд находит применение в физико-химических исследованиях и для синтеза различных материалов. В ряде работ предложен метод эффективного синтеза наноматериалов в дуговом разряде в жидких средах [161, 162]. Формирование наночастиц предположительно происходит в пограничной зоне парогазового пузыря, окружающего столб дуги. Особенностью дугового разряда в жидких средах является локализация плазменной области вблизи торцов стержневых электродов и падающий характер вольт-амперной характеристики.

Дуговой разряд в жидких средах (например, органическая жидкость и деионизированная вода) не требует вакуумных систем, но для генерации разряда нужна большая электрическая мощность [163]. Дуговой разряд в газовых и жидких средах инициируется контактом анода с катодом, без этого контакта для генерации плазменного разряда в жидкости необходимо высокое напряжение пробоя. Например, значения напряжения для электрического пробоя жидких углеводородов довольно высокие, порядка нескольких десятков киловольт, с межэлектродным расстоянием 0.5–8 мм.

Очевидно, что жидкофазные плазмохимические реакции в определенном смысле похожи на рассмотренные выше сонохимические реакции, поскольку оба этих вида процессов представляют собой локальную концентрацию высоких энергий в жидких реакционных средах.

ПЛАЗМЕННЫЕ РАЗРЯДЫ В ЖИДКОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

В последние 10–15 лет появился ряд экспериментальных работ, в которых для синтеза наночастиц различного химического состава (металлов и их оксидов, углеродных наночастиц и т.д.) используются одновременно два вида физического воздействия на вещество: электрический разряд в жидкой фазе и ультразвуковые колебания высокой интенсивности (см., например, [164, 165]). В таком разряде можно впервые осуществить большое количество плазмохимических реакций, характеристики которых очевидно будут зависеть от параметров плазменного разряда и ультразвукового поля. Поэтому исследование такого разряда представляет собой актуальную научную задачу.

При этом использование ультразвуковой кавитации позволяет также решить задачу предотвращения агломерации синтезированных в разряде частиц и активирует их поверхность, создавая на ней дополнительные активные центры адсорбции, что способствует, например, последующему эффективному взаимодействию таких частиц с органическими соединениями и позволяет создавать гибридные органо-неорганические наноматериалы [166]. Использование при синтезе ультразвуковых колебаний до начала кавитации способствует организации внутри реакционной зоны интенсивных акустических течений, что позволяет немедленно удалять синтезированные частицы из зоны разряда, тем самым предотвращая их спекание и окисление, а также обеспечивает подвод в зону разряда новых порций жидкой среды, что создает условия для постоянства состава жидкой фазы в зоне реакции и обеспечивает воспроизводимые условия синтеза.

В ряде работ плазмохимический синтез наночастиц металлов проводился в жидкой фазе под действием ультразвука. Поскольку ультразвуковое поле увеличивает электропроводность жидкости за счет формирования радикалов и свободных электронов, электрический плазменный разряд может генерироваться при относительно низкой электрической мощности даже в непроводящих органических жидкостях, таких как бензол [166]. Без ультразвукового облучения плазменный разряд не может быть реализован при низких уровнях мощности.

Было показано, что электрический плазменный разряд может возникать при напряжении и мощности, например, 55 В постоянного тока и 87 Вт соответственно [167]. Металлические электроды при этом действуют как прекурсоры для синтеза наночастиц типа металлическое ядро/графитовая оболочка. Этот метод синтеза не требует вакуума, поскольку плазменный разряд возникает в жидкости при атмосферном давлении. Кроме того, жидкость, обладающая высокой теплопроводностью и умеренной температурой, обеспечивает скоростную закалку образующихся наночастиц, которая может способствовать их высокой однородности.

В ряде работ [168] был продемонстрирован новый метод синтеза наночастиц карбида железа, завернутых в многослойные графитовые оболочки. В этом методе используется тот факт, что электрическая плазма может быть получена в органической жидкости под действием ультразвукового облучения.

Ряд авторов использовали метод искрового разряда для приготовления наночастиц золота в этаноле и воде [169]. Они обнаружили, что наночастицы коллоидного золота, изготовленные в этаноле, имеют меньшие размеры и более высокий дзета-потенциал поверхности, чем в воде. Более высокий дзета-потенциал наночастиц золота в этаноле приводит к увеличению стабильности суспензии в этаноле по сравнению с водой. Для получения наночастиц золота были также использованы электрические импульсы с короткой продолжительностью (около 1 мкс) и переменной амплитудой и внешний источник ультразвуковых колебаний. Кроме того, было показано, что наночастицы золота в воде имеют тенденцию к образованию овальной формы, в то время как в этаноле они ближе к сферической форме. Есть также ряд сведений об улучшении свойств наночастиц золота (таких как размер и распределение) с помощью ультразвуковых волн при синтезе [170].

Есть ряд работ, описывающих ультразвуковое воздействие на процессы химического или электрохимического синтеза наночастиц металлов, при этом параметры ультразвукового поля, приводимые авторами, очевидно, лежат ниже порога

начала кавитации в соответствующих средах. Однако сведения об исследованиях влияния интенсивного ультразвукового поля выше порога кавитации на дуговой разряд с целью получения новых наноматериалов в современной мировой литературе практически отсутствуют. Одними из наиболее интересных по данной тематике работ являются работы по синтезу наноразмерных карбидов металлов в плазменных разрядах под действием ультразвука. Также значительный интерес представляют работы по электрохимическому синтезу оксидов цинка и кобальта под действием ультразвука [171, 172].

Однако опять же следует отметить, что тщательный пересчет значений интенсивности ультразвуковых колебаний, который авторы приводят в своих работах, не позволяет говорить о реализации режимов развитой ультразвуковой кавитации в реакционных системах. Вместе с тем, как известно, ультразвуковые воздействия на среду имеют пороговый характер, для чего необходимо исследование широкого диапазона интенсивностей, заведомо превышающих кавитационный порог.

В связи с изложенным метод синтеза наноматериалов при сочетании воздействия электрического разряда и акустических колебаний является безусловно новой актуальной возможностью получения наноразмерных частиц с требуемыми свойствами.

Комбинированное воздействие на жидкую среду ультразвуковых колебаний высокой интенсивности выше порога кавитации и импульсных или стационарных электрических полей приводит к возникновению в кавитирующей жидкой среде особой формы электрического разряда. Данный тип разряда является новым, малоизученным до сих пор физическим явлением, обладающим оригинальными электрофизическими и оптическими характеристиками. Поэтому исследование такого разряда представляет собой, безусловно, новую научную задачу.

В ряде экспериментальных работ были предприняты попытки комбинировать преимущества плазменного и ультразвукового воздействия на вещество. В ходе развития данного направления были проведены эксперименты по возбуждению квазистационарного плазменного разряда в зазоре между электродами в воде в режиме развитой кавитации, возбуждаемой ультразвуковым акустическим полем. При определенных параметрах разрядного электрического контура и интенсивности ультразвукового поля удавалось возбуждать плазменный разряд в кавитационной пузырьково-жидкостной среде, заполняющей всю область между электродами.

В ходе исследований электрофизических характеристик такого разряда и построении теоре-

тических моделей показано, что в жидкости в интенсивном ультразвуковом поле выше порога кавитации действительно может существовать особая форма электрического разряда, характеризующаяся объемным свечением во всем пространстве между электродами и возрастающей вольт-амперной характеристикой, присущей аномальному тлеющему разряду в газе [173].

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, где при пониженном давлении газа выполняются условия пробоя Пашена и поддержания аномального тлеющего разряда в этих микроканалах. Указанные микроканалы могут быть динамическими образованиями, которые непрерывно рождаются и гибнут в ультразвуковом акустическом и квазистационарном или стационарном электрическом полях, создавая усредненную картину свечения объемного разряда [174].

Реализация такого разряда в жидкой фазе открывает возможности немедленного воздействия на синтезированные частицы ультразвукового поля. Существенным преимуществом этого подхода является то, что синтезированные таким образом наночастицы обладают активированной поверхностью в результате действия на них интенсивного ультразвука и тем самым способны к эффективному взаимодействию с органическими и неорганическими соединениями, матрицами и т.д., что дает возможность создавать новые гибридные функциональные материалы с самыми разными свойствами [175].

Для более полного понимания данного явления было необходимо провести элементарный теоретический анализ причин возникновения такого разряда. Ультразвуковое поле, генерируемое колеблющимся упругим волноводом в жидкости, приводит к появлению кавитации в этой жидкости. Кавитационная область характеризуется наличием большого количества пузырьков, возникших в результате разрыва жидкости. Внутри этих пузырьков находятся пар и газ при высокой температуре и давлении, когда идет процесс ионизации, сопровождающийся возникновением электронов. Следует определить наименьшее значе-

ние напряжения, при котором возможно появление разряда, т.е. выполнение условий, когда в электрическом поле за время между столкновениями электрон успевает набрать энергию, превышающую соответствующее значение, необходимое для ионизации атомов, образующих жидкость (в случае воды это энергия ионизации водорода или кислорода).

Вместе с тем эксперименты по возбуждению интенсивных ультразвуковых колебаний в жидкофазных средах в гидродинамических излучателях [176, 177] дают основания полагать, что возможно также сконструировать проходящей через камеру и зону разряда под высоким давлением проточный акустоплазмохимический реактор для осуществления плазмохимических реакций в потоке реакционной смеси. При определенных величинах тока разряда в смешанном паро-газо-жидкостном потоке будет происходить ионизация молекул жидкости, как это имело место в стационарном разряде [178].

При теоретическом исследовании электродинамических процессов с участием кавитации одной из основных задач является определение зависимости радиуса пузырька от времени, времени схлопывания пузырька и скорости движения его границы. Одной из наиболее точных моделей для описания процесса пульсации пузырька является модель Кирквуда–Бёте. Она содержит нелинейное дифференциальное уравнение, решение которого может быть получено только с использованием численных методов, при этом может быть реализован численный алгоритм решения уравнения Кирквуда–Бёте, основанный на методе Рунге–Кутты–Фельберга 4–5-го порядка с адаптивным подбором шага интегрирования [179–181]. На основании такого решения были проведен расчет и параметрический анализ процесса кавитации одиночного пузырька в воде.

РОЛЬ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ

При определенных параметрах разрядного электрического контура и интенсивности ультразвукового поля удавалось возбуждать заполняющий всю область между электродами плазменный разряд в кавитационной пузырьково-жидкостной среде (рис. 1). Такой разряд в жидкости с развитой поверхностью микропузырьков представляет большой интерес для создания новых наноматериалов, так как развитая поверхность раздела плазма–гетерогенная система жидкость/газ–пар должна привести к увеличению диффузионных потоков химически активных частиц в системе. Было установлено, что в таком акустоплазменном разряде синтезируются наночастицы оксидов металлов, из которых изготовлены электро-

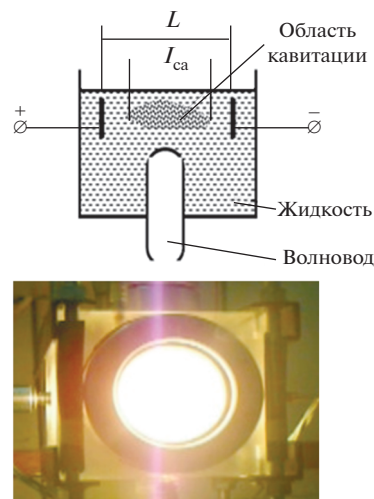


Рис. 1. Схема реализации электрического разряда в кавитирующей жидкости и фотография свечения плазменного разряда в поле ультразвука в режиме кавитации (экспериментальная установка).

ды. При этом размер первичных наночастиц находился на уровне 2–30 нм в зависимости от материала. В некоторых случаях частицы были агрегированы. При интенсивном воздействии ультразвука удавалось получать более узкие размерные фракции наночастиц. В ходе экспериментов была также показана возможность синтезировать наноразмерные материалы типа core-shell [182].

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

Для проверки применимости такого разряда для направленного получения наноматериалов были синтезированы наночастицы оксидов вольфрама и цинка и подробно исследованы их физико-химические свойства [183–185]. Окисление и диспергирование вольфрамовых и цинковых электродов под действием плазменного разряда приводит к образованию суспензии наночастиц их оксидов в жидкой среде. При этом проводилось сравнение свойств частиц, полученных в разряде под действием ультразвуковой кавитации, и частиц, полученных без кавитации.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают наличие в образцах частиц с размерами от 10 до 100 нм с различной морфологией. Также наблюдается присутствие частиц с различной пространственной симметрией кристаллической решетки. Анализ химического состава образцов показал, что если для образцов частиц, синтезированных без кавитации соотноше-

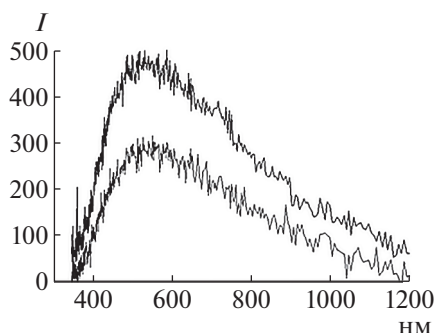


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции наночастиц оксида вольфрама, полученных в плазменном разряде под действием ультразвука. Нижняя кривая соответствует интенсивности ультразвука ниже порога кавитации, верхняя – выше порога кавитации.

ние вольфрама к кислороду близко к $1/3$, то для частиц, синтезированных в присутствии кавитации, такое соотношение варьируется от $2/5$ до $1/3$. Это может приводить к возникновению различных типов симметрии кристаллической решетки и различной морфологии таких частиц [183–185].

Сравнивая ИК-спектры больших и малых частиц, можно отметить сильные различия в области $500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям $\text{W}\text{--}\text{O}$. Для частиц, синтезированных под действием ультразвука, интенсивность колебаний связи $\text{W}\text{--}\text{O}$ заметно выше, причем для малых частиц наблюдается заметное сужение полос колебаний и рост их относительной интенсивности. Это может указывать на более сильную зависимость оптических свойств наночастиц от способа синтеза.

При интенсивном воздействии ультразвука удавалось получать узкие размерные фракции наночастиц, что согласуется с результатами, полученными нами ранее при синтезе и стабилизации частиц оксидов других металлов [186–190]. В ходе экспериментов была также обнаружена возмож-

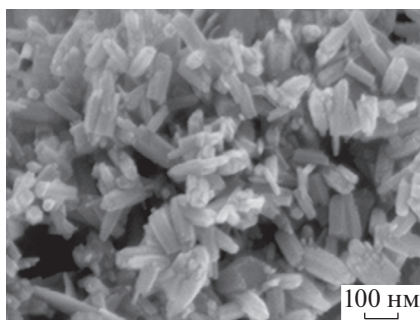


Рис. 3. Фотографии наночастиц оксида цинка, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

ность синтезировать наноразмерные материалы с покрытием типа “core-shell”.

Как было показано, синтезированные частицы оксида вольфрама обладают оптическими характеристиками, зависящими от интенсивности ультразвукового поля при синтезе. На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции водных дисперсий оксида вольфрама, полученных в плазменном разряде в отсутствие и в присутствии ультразвуковой кавитации.

Разницу в интенсивности люминесценции можно объяснить, по-видимому, разным химическим составом образующегося оксида вольфрама (WO_3 без кавитации и $\text{WO}_{2.3}$ в присутствии кавитации, что способствует большей делокализации электронов в молекулах и, следовательно, большей интенсивности люминесценции). Результаты также согласуются с обнаруженной методом ИК-спектроскопии разницей в интенсивности колебаний связей $\text{W}\text{--}\text{O}$ в частицах, полученных без ультразвуковой кавитации и с кавитацией.

Дальнейшие эксперименты проводились с целью получения наночастиц оксида цинка. Для этого плазменный разряд был инициирован на цинковых электродах [185]. На первой стадии интенсивность ультразвукового поля при синтезе была ниже порога кавитации в воде. При этом были получены агломераты первичных частиц.

Исследование наночастиц методом электронной микроскопии (рис. 3) показало, что, во-первых, при плазменном синтезе получают частицы палочковидной формы, а во-вторых, при агрегации они не укрупняются в размерах, а образуют составные агрегаты. Установлено, что образец состоит из отдельных частиц или их мелких ассоциатов размером от 20 до 60 нм и агрегатов данных частиц с широким диапазоном размеров, которые могут быть легко редиспергированы с помощью ультразвукового воздействия малой интенсивности.

При синтезе наночастиц в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации агломераты частиц не образовывались и пик распределения по размерам значительно сужался (рис. 3). Таким образом, были получены практически монодисперсные наночастицы оксида цинка, устойчивые к агрегации и седиментации в течение достаточно длительного времени (до двух месяцев) и со средним размером частиц менее 50 нм.

Как видно из расшифровки результатов рентгенофазового анализа (рис. 4), образец состоит из цинкита с гексагональной сингонией (пространственная группа $R\bar{6}3m$) и объемом ячейки от 47.11 до 47.62. Детальное исследование образцов показало, что палочкообразные частицы имеют гексагональную сингонию (1D).

Это означает, что акустоплазменный метод позволяет получить химически чистые кристаллы оксида цинка. При синтезе под действием ультра-

звуковой кавитации образуются стабильные суспензии отдельных частиц. Рост интенсивности люминесценции наночастиц, полученных под действием ультразвуковой кавитации, можно объяснить образованием дефектов в кристаллах оксида под действием интенсивного механического воздействия. В процессе синтеза частицы подвергаются не только действию электромагнитных полей, но и ударным нагрузкам при схлопывании кавитационных пузырьков, что приводит к образованию дефектных валентных структур и делокализации электронов [191].

На последующих этапах методом динамического рассеяния света были исследованы распределения по размерам частиц оксида вольфрама, полученные в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвука [192]. Сравнивались частицы, полученные таким способом при наличии ультразвуковой кавитации, в отсутствие кавитации и без кавитации с последующей обработкой ультразвуком. С использованием приближения Релея–Ганса–Дебая по данным о размерах частиц и интенсивности рассеяния дана сравнительная оценка поведения концентраций частиц разных размерных групп.

В результате исследований, проведенных на частицах оксида вольфрама, можно заключить, что, во-первых, ультразвуковая обработка суспензии частиц оксида металла, полученных в акустоплазменном разряде, улучшает дисперсность и стабилизирует дисперсную систему. Во-вторых, применение мощного ультразвука, создающего кавитацию, при синтезе наночастиц оксида вольфрама позволяет получить более высокодисперсную и более стабильную суспензию наночастиц по сравнению с суспензией, полученной в отсутствие кавитации, что согласуется с данными наших предыдущих работ [193].

Таким образом, установлено, что комбинированное воздействие на жидкую среду электрического разряда и ультразвукового воздействия выше порога кавитации оказывает специфическое воздействие на вещество. Синтезируемые в таком акустоплазменном разряде наночастицы оксидов металлов обладают специфическими физико-химическими и оптическими характеристиками, отличными от тех, которые можно получить без использования ультразвука.

Это перекликается с результатами ряда недавно опубликованных работ, где показан синергический эффект плазмы и иных физических воздействий (нагрев, магнитное поле) на вещество в конденсированном состоянии и параметры протекающих при этом физико-химических реакций [194–196].

Дальнейшие работы также были направлены на исследования плазмохимических превращений в жидких средах в периодическом режиме и в потоке жидкофазной среды, оптических свойств

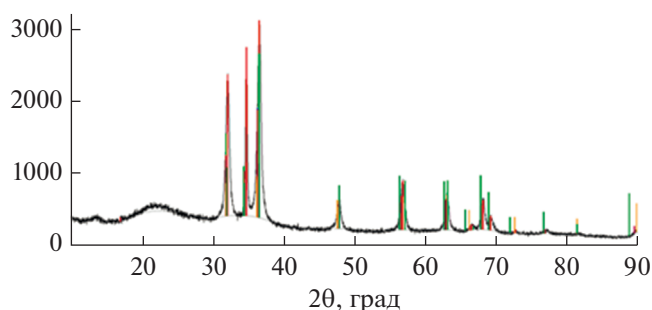


Рис. 4. Рентгенограмма образца оксида цинка, полученного в плазменном разряде с ультразвуковой кавитацией.

наноразмерных частиц, синтезируемых в акустоплазменном разряде.

Разработаны методики синтеза наночастиц оксидов металлов, легированных примесными ионами другого металла. На примере оксида цинка синтезированы наночастицы оксида цинка, легированные ионами алюминия и вольфрама. Инфракрасная катодолюминесценция легированных наночастиц отличалась от люминесценции образцов наночастиц на основе одного оксида цинка [197].

Исследование нелинейно-оптических свойств коллоидных систем наночастиц оксидов металлов, полученных акустоплазменным методом, позволило установить механизмы однофотонного и двухфотонного поглощения, обнаружить введенное поглощение и рассчитать значения действительной и мнимой части нелинейных восприимчивостей третьего порядка.

Реализовано вынужденное рассеяние Рэлея–Ми (SRMS) в жидкостях с двухфотонным поглощением (2PA) при помощи импульсного Nd-стеклянного лазера с Фурье-преобразованием. Впервые были измерены антистоксовы спектральные сдвиги SRMS в суспензиях наночастиц серебра, полученных в акустоплазменном разряде в толуоле и гексане, а также в чистом толуоле. Эти значения заметно превышают ширину линии Рэлея в этих жидкостях [198, 199].

В водной суспензии наночастиц оксида меди, синтезированных в акустоплазменном разряде, было зарегистрировано вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света (ВНКР), возникающее в результате взаимодействия лазерных импульсов с акустическими колебаниями наночастиц [200, 201]. Показано, что сдвиги частот ВНКР от возбуждающего излучения лежат в гигагерцовом диапазоне. Ширина линии и расходимость рассеяния были близки к соответствующим величинам возбуждающего излучения. Был объяснен физический механизм возбуждения и усиления ВНКР. Возбуждение ВНКР позволяет получить электромагнитное поле, состоящее из двух волн (лазерной и ВНКР) с

близкими интенсивностями и длинами волн. Частотный сдвиг между этими волнами зависит от размера наночастиц и свойств образца, таким образом, его величиной легко можно управлять [202]. Это дает возможность создать источник бигармонической накачки, который можно использовать как в фундаментальных исследованиях, так и для большого числа приложений. Благодаря малым длительностям импульса ВНКР может быть использовано для определения свойств наночастиц в реальном времени, например в аэрозолях сверхмалых концентраций, для создания чувствительных детекторов.

Полученные суспензии наночастиц металлов (в том числе благородных) и их оксидов, работающие при уровнях лазерной накачки гораздо ниже порога вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна (ВРМБ), были использованы как альтернативные оптические среды для обращения волнового фронта. Создание веществ с низким по сравнению с ВРМБ порогом генерации обращенной (по отношению к лазерной накачке) волны и определение свойств этого нового необычного явления позволяет упростить применение мощного механизма адаптивной настройки регистрации слабых сигналов от удаленных (авиационных или космических) слабоотражающих объектов, т.е. во столько же раз повысить чувствительность зондирующих оптических систем. Это привело к пионерскому исследованию нового когерентного состояния, так как наблюдаемое вынужденное рассеяние происходит без сдвига частоты.

Созданы подходы к математическому моделированию и возможности расчетов характеристик полос спектров люминесценции синтезированных наночастиц оксидов металлов, легированных примесными ионами другого металла [203–205]. Разработан и запатентован программный комплекс для таких расчетов. Предложен метод прямого матричного расчета энергетических характеристик ионов переходной группы железа с электронными конфигурациями 3d7, 3d8, 3d6, учитывающий электростатические и спин-орбитальные взаимодействия, а также взаимодействие с кристаллическим полем при различных симметриях окружения. Созданная методика расчета спектрально-люминесцентных свойств ионов в кристаллах может быть использована при исследовании областей люминесценции других ионов в иных кристаллических материалах в других спектральных областях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая приведенные выше сведения, можно заключить, что приложение источников высокой энергии к химическим процессам способно существенно изменить их ход и дать возможность синтезировать наноразмерные материалы, полу-

чение которых в иных условиях невозможно или имеет низкую скорость и малый выход конечного продукта. Рассмотренные методы физического воздействия с высокой энергией на процессы получения наночастиц: ультразвуковая кавитация, плазма и, в особенности, их сочетание — являются перспективными и многообещающими путями получения функциональных наночастиц с особыми свойствами, очевидно, зависящими от условий протекания процесса, параметров приложенного воздействия и таким образом способными регулироваться. При этом особенно важно, что воздействие интенсивной ультразвуковой кавитации позволяет создавать наночастицы с активированной поверхностью с большим количеством нескомпенсированных связей, зарядов, дефектов и активных центров, которые могут быстро и эффективно взаимодействовать с неорганическими и (био)органическими агентами. Таким образом возможно существенно повысить скорость и конверсию физико-химических реакций, где участвуют такие наночастицы. Нет сомнений, что продолжение этих работ в будущем внесет существенный вклад в развитие методов синтеза и исследования свойств наноматериалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 2020-1902-01-288 (соглашение № 075-15-2020-775).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ремпель А.А., Гусев А.И.* Наноструктура и атомное упорядочение в карбиде ванадия // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. № 6. С. 436.
2. *Bang J.H., Suslick K.S.* Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. Iss. 10. P. 1039.
3. *Costa J.M., Neto A.F.D.* Ultrasound-assisted Electrodeposition and Synthesis of Alloys and Composite Materials: A Review // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 68. P. 105193.
4. *Islam M.H., Paul M.T.Y., Burheim O.S., Pollet B.G.* Recent Developments in the Sonoelectrochemical Synthesis of Nanomaterials // *Ultrason. Sonochem.* 2019. V. 59. P. 104711.
5. *Ashokkumar M.* Introductory Text to Sonochemistry // *Chemtexts.* 2018. V. 4. Iss. 5. P. 7.
6. *Valange S., Chatel G., Amaniampong P.N., Behling R., Jerome F.* Ultrasound-Assisted Synthesis of Nanostructured Oxide Materials: Basic Concepts and Applications to Energy // *Advances in Chemical and Materials Engineering Book Series.* 2018. P. 177.
7. *Hinman J.J., Suslick K.S.* Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound // *Top. Curr. Chem.* 2017. V. 375. Iss. 1. P. 12.
8. *Xu H., Zeiger B.W., Suslick K.S.* Sonochemical Synthesis of Nanomaterials // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. Iss. 7. P. 2555.
9. *Ремпель А.А.* Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 5. С. 474.

10. *Бутягин П.* Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.
11. *Болдырев В.В.* Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 3. С. 203.
12. *Уваров Н.Ф., Болдырев В.В.* Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // *Успехи химии*. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
13. *Yavari A.R., Desre P.J., Benameur T.* Mechanically Driven Alloying of Immiscible Elements // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. P. 2235.
14. *Fecht H.-J.* Nanostructure Formation by Mechanical Attrition // *Nanostruct. Mater.* 1995. V. 6. P. 33.
15. *Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н.* Кинетика и энергетический баланс в механохимических превращениях // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47. № 5. С. 830.
16. *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. Luxembourg: Gordon and Breach, 1995. 235 p.
17. *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: Высшая школа, 1984. 430 с.
18. *Mason T.J., Lorimer J.Ph.* Sonochemistry. Theory, Application and Uses of Ultrasound in Chemistry. London: Ellis Horwood, 1988. 340 с.
19. *Ultrasound, Its Chemical, Physical and Biological Effects* / Ed. Suslick K.S. N.Y.: VCH, 1988. 385 с.
20. *Мейсон Т., Линдли Д., Дэвидсон Р.* Химия и ультразвук. Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 190 с.
21. *Новицкий Б.Г.* Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1983. 280 с.
22. *Иванский В.И.* Катализ в органической химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. 268 с.
23. *Gates B.C.* Catalytic Chemistry. London: Wiley, 1992. 365 с.
24. *Ультразвук.* Маленькая энциклопедия / Под ред. Голяминой И.П. М.: Сов. энц., 1979. 183 с.
25. *Эльпинер И.Е.* Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. М.: Физматгиз, 1963. 328 с.
26. *Кардашев Г.А.* Акустическая кавитация и применение ультразвука в химической технологии. М.: Физматгиз, 1985. 166 с.
27. *Сулман М.Г., Янов И.Ю., Косивцов Ю.Ю.* Программные и технические средства медико-биологических и технических систем. Тверь: Изд-во ТГУ, 1998. 108 с.
28. *Abismail B., Canselier J.P., Wilhelm A.M., Delmas H., Gourdon C.* Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing // *Abstracts of Reports*. Toulouse, 1997. P. 151.
29. *Margulis M.A.* Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing // *Abstracts of Reports*. Toulouse, 1997. P. 87.
30. *Фридман В.М.* Физико-химическое действие ультразвука и ультразвуковая аппаратура для интенсификации химико-технологических процессов. М.: НИИХМ, 1965. 230 с.
31. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. 180 с.
32. *Manickam S., Ying T.S., Ashokkumar M.* Development of Multifunctional Nanomaterials by Cavitation // *Cavitation*. 2014. V. 1. P. 1.
33. *Okitsu K., Cavalieri F.* Synthesis of Metal Nanomaterials with Chemical and Physical Effects of Ultrasound and Acoustic Cavitation // *Briefs in Molecular Science*. 2018. V. 1. P. 19.
34. *Skorb E.V., Mohwald H., Andreeva D.V.* Effect of Cavitation Bubble Collapse on the Modification of Solids: Crystallization Aspects // *Langmuir*. 2016. V. 32. Iss. 43. P. 11072.
35. *Racca L., Limongi T., Vighetto V., Dumontel B., Ancona A., Canta M., Canavese G., Garino N., Cauda V.* Zinc Oxide Nanocrystals and High-Energy Shock Waves: A New Synergy for the Treatment of Cancer Cells // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020. V. 8. P. 577.
36. *Bhangu S.K., Ashokkumar M., Cavalieri F.* Synthesis of Bio-functional Nanoparticles from Sono-responsive Amino Acids Using High Frequency Ultrasound // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 63. P. 104967.
37. *Shirsath S.R., Sable S.S., Gaikwad S.G., Sonawane S.H., Saini D.R., Gogate P.R.* Intensification of Extraction of Curcumin from Curcuma Amada Using Ultrasound Assisted Approach: Effect of Different Operating Parameters // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 38. P. 437.
38. *Sheychenko S.N., Burkhardt M., Sheval E.V., Natashina U.A., Grosse C., Nikolaev A.L., Gopin A.V., Neugebauer U., Kudryavtsev A.A., Sivakov V., Osminkina L.A.* Antimicrobial Effect of Biocompatible Silicon Nanoparticles Activated Using Therapeutic Ultrasound // *Langmuir*. 2017. V. 33. Iss. 10. P. 2603.
39. *Magdziarz A., Colmenares J.C.* In Situ Coupling of Ultrasound to Electro- and Photo-Deposition Methods for Materials Synthesis // *Molecules*. 2017. V. 22. Iss. 2. P. 216.
40. *Kollath A., Andreeva D.V.* Use of High-intensity Ultrasound for Production of Antimicrobial and Self-cleaning Surfaces, Food Preservation // *Nanotechnol. Agri-Food Ind.* 2017. V. 6. P. 229.
41. *Martina K., Tagliapietra S., Barge A., Cravotto G.* Combined Microwaves/Ultrasound, a Hybrid Technology // *Top. Curr. Chem.* 2016. V. 374. Iss. 6. P. 79.
42. *Rastgoo M., Montazer M., Malek R.M.A., Harifi T., Rad M.M.* Ultrasound Mediation for One-pot Sonosynthesis and Deposition of Magnetite Nanoparticles on Cotton/Polyester Fabric as a Novel Magnetic, Photocatalytic, Sonocatalytic, Antibacterial and Antifungal Textile // *Ultrason. Sonochem.* 2016. V. 31. P. 257.
43. *Pitt W.G., Singh R.N., Perez K.X., Husseini G.A., Jack D.R.* Phase Transitions of Perfluorocarbon Nanoemulsion Induced with Ultrasound: A Mathematical Model // *Ultrason. Sonochem.* 2014. V. 21. Iss. 2. P. 879.
44. *Pinjari D.V., Gogate P.R., Prasad K., Pandit A.B.* Synthesis of Nanomaterials Using Hydrodynamic Cavitation // *Cavitation*. 2014. V. 1. P. 119.
45. *Choudhari A., Bhanvase B.A., Saharan V.K., Salame P.H., Hunge Y.* Sonochemical Preparation and Characterization of rGO/SnO₂ Nanocomposite: Electrochemical and Gas Sensing Performance // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. Iss. 8. P. 11290.
46. *Potle V.D., Shirsath S.R., Bhanvase B.A., Saharan V.K.* Sonochemical Preparation of Ternary rGO-ZnO-TiO₂ Nanocomposite Photocatalyst for Efficient Degradation of Crystal Violet Dye // *Optik*. 2020. V. 208. P. 164555.
47. *Муаро П.* Способ приготовления слоистых наночастиц и полученные наночастицы. Патент на изобретение RU2429261C2. 2011.

48. Zhang Z.B., Liu X.Y., Li D.W., Lei Y.Q., Gao T.T., Wu B.G., Zhao J.W., Wang Y.K., Zhou G.Y., Yao H.M. Mechanism of Ultrasonic Impregnation on Porosity of Activated Carbons in Non-cavitation and Cavitation Regimes // *Ultrason. Sonochem.* 2019. V. 51. P. 206.
49. Leveque J.M., Duclaux L., Rouzaud J.N., Reinert L., Komatsu N., Desforges A., Afreen S., Sivakumar M., Kimura T. Ultrasonic Treatment of Glassy Carbon for Nanoparticle Preparation // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 35. P. 615.
50. Abulizi A., Okitsu K., Zhu J.J. Ultrasound Assisted Reduction of Graphene Oxide to Graphene in L-ascorbic Acid Aqueous Solutions: Kinetics and Effects of Various Factors on the Rate of Graphene Formation // *Ultrason. Sonochem.* 2014. V. 21. Iss. 3. P. 1174.
51. Kim J., Lee C., Kim M. ZnO Nanostructure Growth Method Using Focused Ultrasound from Cylindrical Piezoelectric Vibrator // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2015. V. 54. Iss. 4. P. 45502.
52. Guillemain J.P., Schaer E., Marchal P., Lemaitre C., Nonnet H., Ledieu A. A Mass Conservative Approach to Model the Ultrasonic De-agglomeration of ZnO Nanoparticle Suspension in Water // *Powder Technol.* 2012. V. 219. P. 59.
53. Pinjari D.V., Pandit A.B. Room Temperature Synthesis of Crystalline CeO₂ Nanopowder: Advantage of Sonochemical Method over Conventional Method // *Ultrason. Sonochem.* 2011. V. 18. Iss. 5. P. 1118.
54. Stubbings J., Brown J., Price G.J. Sonochemical Production of Nanoparticle Metal Oxides for Potential Use in Dentistry // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 35. P. 646.
55. Shchukin D.G., Radziuk D., Mohwald H. Ultrasonic-Fabrication of Metallic Nanomaterial and Nanoalloys // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010. V. 40. P. 345.
56. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1975. 145 с.
57. Казале А., Портер Р. Реакции полимеров под действием напряжений. Пер. с англ. Л.: Химия, 1983. 178 с.
58. Stengl V., Subrt J. Power Ultrasound and its Applications // *Chemicke Listy.* 2004. V. 98. P. 324.
59. Geng J., Jiang L.P., Zhu J.J. Crystal Formation and Growth Mechanism of Inorganic Nanomaterials in Sonochemical Syntheses // *Science China-chemistry.* 2012. V. 55. Iss. 11. P. 2292.
60. Nikolaev A.L., Gopin A.V., Severin A.V., Rudin V.N., Mironov M.A., Dezhkunov N.V. Ultrasonic Synthesis of Hydroxyapatite in Non-cavitation and Cavitation Modes // *Ultrason. Sonochem.* 2018. V. 44. P. 390.
61. Deng S.T., Yu H., Liu D., Bi Y.G. Comparison of Morphology and Phase Composition of Hydroxyapatite Nanoparticles Sonochemically Synthesized with Dual- or Single-frequency Ultrasonic Reactor // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.* 2017. V. 123. Iss. 10. P. 642.
62. Shimpi N.G., Mishra S. Sonochemical Synthesis of Mineral Nanoparticles and Its Applications in Epoxy Nanocomposites // *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2012. V. 512. Iss. 1. P. 11.
63. Kortan A.R., Hull R., Opila R.L., Bawendi M.G., Steigerwald M.L., Carroll P.J., Brus L.E. Nucleation and Growth of Cadmium Selenide on Zinc Sulfide Quantum Crystallite Seeds, and Vice Versa, in Inverse Micelle Media // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 1327.
64. Bedja P., Kamat V. Capped Semiconductor Colloids: Synthesis, Characterization and Photoelectrochemical Behavior of TiO₂ Capped SnO₂ // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 9182.
65. Hatakeyama F., Kanzaki Sh. Synthesis of Monodispersed Spherical β -Silicon Carbide Powder by a Sol-Gel Process // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. P. 2107.
66. Schmid G. Chemical Synthesis of Large Metal Clusters and their Properties // *Nanostruct. Mater.* 1995. V. 6. P. 15.
67. Dheyab M.A., Aziz A.A., Jameel M.S., Khaniabadi P.M., Mehrdel B. Mechanisms of Effective Gold Shell on Fe₃O₄ Core Nanoparticles Formation Using Sonochemistry Method // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 64. P. 104865.
68. Pollet B.G. The Use of Ultrasound for the Fabrication of Fuel Cell Materials // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. Iss. 21. P. 11986.
69. Dzhimak S.S., Sokolov M.E., Basov A.A., Fedosov S.R., Malyshko V.V., Vlasov R.V., Lyasota O.M., Baryshev M.G. Optimization of Physicochemical Conditions to Produce Silver Nanoparticles and Estimation of the Biological Effects of Colloids Synthesized // *Nanotechnologies in Russia.* 2016. V. 11. Iss. 11. P. 835.
70. Yusof N.S.M., Ashokkumar M. Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles by Using High Intensity Focused Ultrasound // *ChemPhysChem.* 2015. V. 16. Iss. 4. P. 775.
71. Zin V., Campadello E., Zanella A., Brunelli K., Dabala M. Synthesis and Characterization of Metal Nanoparticles Produced by Sonoelectrochemistry // *Metallurgia Italiana.* 2010. V. 1. P. 29.
72. Watt J., Austin M.J., Simocko C.K., Pete D.V., Chavez J., Ammerman L.M., Huber D.L. Formation of Metal Nanoparticles Directly from Bulk Sources Using Ultrasound and Application to E-Waste Upcycling // *Small.* 2018. V. 14. Iss. 17. P. 1703615.
73. Suslick K.S., Fang M., Hyeon T. Sonochemical Synthesis of Iron Colloids // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 11960.
74. Das J., Moholkar V.S., Chakma S. Structural, Magnetic and Optical Properties of Sonochemically Synthesized Zr-ferrite Nanoparticles // *Powder Technol.* 2018. V. 328. P. 1.
75. Guo Y.Q., Yang X.G., Li G., Dong B., Chen L.M. Effect of Ultrasonic Intensification on Synthesis of Nanosized Particles with an Impinging Jet Reactor // *Powder Technol.* 2019. V. 354. P. 218.
76. Mizukoshi Y., Hori F., Okitsu K. Comparison of Reductive Nanoparticle Preparation Using Plasma and Ultrasound Irradiation in Aqueous Solution // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2018. V. 57. Iss. 1. P. 102.
77. Suslick K.S., Fang M., Hyeon T., Cichowlas A.A. Molecularly Designed Nanostructured Materials // *MRS Symp. Proc.* 1994. V. 351. P. 443.
78. Suslick K.S., Hyeon T., Fang M. Nanostructured Materials Generated by High-Intensity Ultrasound: Sonochemical Synthesis and Catalytic Studies // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 2172.
79. Rutledge R.D., Morris W.H., Wellons M.S., Gai Z., Shen J., Bentley J., Wittig J.E., Lukehart C.M. Formation of FePt Nanoparticles Having High Coercivity // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 14210.
80. Bigdeli F., Ghasempour H., Tehrani A.A., Morsali A., Hosseini-Monfared H. Ultrasound-Assisted Synthesis

- of Nano-Structured Zinc(II)-based Metal-organic Frameworks as Precursors for the Synthesis of ZnO Nano-structures // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 37. P. 29.
81. *Pinjari D.V., Prasad K., Gogate P.R., Mhaske S.T., Pandit A.B.* Intensification of Synthesis of Zirconium Dioxide Using Ultrasound: Effect of Amplitude Variation // *Chem. Eng. Process. Intensification.* 2013. V. 74. P. 178.
 82. *Bastami T.R., Entezari M.H.* Sono-synthesis of Mn₃O₄ Nanoparticles in Different Media Without Additives // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 164. Iss. 1. P. 261.
 83. *Prasad K., Pinjari D.V., Pandit A.B., Mhaske S.T.* Synthesis of Titanium Dioxide by Ultrasound Assisted Sol-gel Technique: Effect of Amplitude (Power Density) Variation // *Ultrason. Sonochem.* 2010. V. 17. Iss. 4. P. 697.
 84. *Yu J.C., Yu J., Ho W., Zhang L.* Preparation of Highly Photocatalytic Active Nano-sized TiO₂ Particles via Ultrasonic Irradiation // *Chem. Commun.* 2001. V. 19. P. 1942.
 85. *Qian D., Jiang J.Z., Hansen P.L.* Preparation of ZnO Nanocrystals via Ultrasonic Irradiation // *Chem. Commun.* 2003. V. 9. P. 1078.
 86. *Geng J., Zhu J.J., Lu D.J., Chen H.Y.* Hollow PbWO₄ Nanospindles via a Facile Sonochemical Route // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 8403.
 87. *Yan Q., Qiu M.H., Chen X.F., Fan Y.Q.* Ultrasound Assisted Synthesis of Size-Controlled Aqueous Colloids for the Fabrication of Nanoporous Zirconia Membrane // *Front. Chem.* 2019. V. 7. P. 337.
 88. *Wang Y., Tang X., Yin L., Huang W., Hacoheh Y.R., Gedanken A.* Sonochemical Synthesis of Mesoporous Titanium Oxide with Wormhole-like Framework Structures // *Adv. Mater.* 2000. V. 12. P. 1183.
 89. *Yu J.C., Zhang L., Yu J.* Direct Sonochemical Preparation and Characterization of Highly Active Mesoporous TiO₂ with a Bicrystalline Framework // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. P. 4647.
 90. *Yu J.C., Zhang L., Li Q., Kwong K.W., Xu A.W., Lin J.* Sonochemical Preparation of Nanoporous Composites of Titanium Oxide and Size-Tunable Strontium Titanate Crystals // *Langmuir.* 2003. V. 19. P. 7673.
 91. *Jung S.H., Oh E., Lee K.H., Park W., Jeong S.H.* A Sonochemical Method for Fabricating Aligned ZnO Nanorods // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 749.
 92. *Stucchi M., Cerrato G., Bianchi C.L.* Ultrasound to Improve both Synthesis and Pollutants Degradation based on Metal Nanoparticles Supported on TiO₂ // *Ultrason. Sonochem.* 2019. V. 51. P. 462.
 93. *Baidukova O., Skorb E.V.* Ultrasound-assisted Synthesis of Magnesium Hydroxide Nanoparticles from Magnesium // *Ultrason. Sonochem.* 2016. V. 31. P. 423.
 94. *Belova V., Borodina T., Mohwald H., Shchukin D.G.* The Effect of High Intensity Ultrasound on the Loading of Au Nanoparticles into Titanium Dioxide // *Ultrason. Sonochem.* 2011. V. 18. P. 310.
 95. *Seeharaj P.* Surface Modification of TiO₂ Particles with the Sono-assisted Exfoliation Method // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 39. P. 733.
 96. *Masoomi M.Y., Bagheri M., Morsali A.* High Adsorption Capacity of two Zn-based Metal-organic Frameworks by Ultrasound Assisted Synthesis // *Ultrason. Sonochem.* 2016. V. 33. P. 54.
 97. *Badgajar N.P., Bhoge Y.E., Deshpande T.D., Bhanvase B.A., Gogate P.R., Sonawane S.H., Kulkarni R.D.* Ultrasound Assisted Organic Pigment Dispersion: Advantages of Ultrasound Method over Conventional Method // *Pigm. Resin Technol.* 2015. V. 44. Iss. 4. P. 214.
 98. *Shimpi N.G., Mishra S.* Ultrasonic-assisted Synthesis of Nano-BaSO₄ and its Effect on Thermal and Cross-linking Density of Epoxy Nanocomposites // *J. Reinforced Plastics Composites.* 2013. V. 32. Iss. 12. P. 947.
 99. *Lai J., Shafi K.V.P.M., Loos K., Ulman A., Lee Y., Vogt T., Estournes C.* Doping γ -Fe₂O₃ Nanoparticles with Mn(III) Suppresses the Transition to the α -Fe₂O₃ Structure // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 11470.
 100. *Prozorov T., McCarty B., Cai Z., Prozorov R., Suslick K.S.* Effects of High-intensity Ultrasound on Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} Superconductor // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 3513.
 101. *Murcia M.J., Shaw D.L., Woodruff H., Naumann C.A., Young B.A., Long E.C.* Facile Sonochemical Synthesis of Highly Luminescent ZnS-Shelled CdSe Quantum Dots // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 2219.
 102. *Hyeon T., Fang M., Suslick K.S.* Nanostructured Molybdenum Carbide: Sonochemical Synthesis and Catalytic Properties // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 5492.
 103. *Pol V.G., Motiei M., Gedanken A., Calderon-Moreno J., Mastai Y.* Sonochemical Deposition of Air-Stable Iron Nanoparticles on Monodispersed Carbon Spherules // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 1378.
 104. *Pol V.G., Grisaru H., Gedanken A.* Coating Noble Metal Nanocrystals (Ag, Au, Pd, and Pt) on Polystyrene Spheres via Ultrasound Irradiation // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 3635.
 105. *Morel A.-L., Nikitenko S.I., Gionnet K., Wattiaux A., Lai-Kee-Him J., Labrugere C., Chevalier B., Deleris G., Petitbois C., Brisson A., Simonoff M.* Sonochemical Approach to the Synthesis of Fe₃O₄ · SiO₂ Core-shell Nanoparticles with Tunable Properties // *ACS Nano.* 2008. V. 2. P. 847.
 106. *Chen Q., Boothroyd C., Tan G.H., Sutanto N., Soutar A.M., Zeng Z.T.* Silica Coating of Nanoparticles by the Sonogel Process // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 650.
 107. *Chakma S., Moholkar V.S.* Synthesis of Bi-metallic Oxides Nanotubes for Fast Removal of Dye using Adsorption and Sonocatalysis Process // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. V. 37. P. 84.
 108. *Sodipo B.K., Aziz A.A.* Non-seeded Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Incorporated into Silica Nanoparticles via Ultrasound // *Ultrason. Sonochem.* 2015. V. 23. P. 354.
 109. *Poddar M.K., Sharma S., Pattipaka S., Pamu D., Moholkar V.S.* Ultrasound-assisted Synthesis of Poly(MMA-co-BA)/ZnO Nanocomposites with Enhanced Physical Properties // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 39. P. 782.
 110. *Belova V., Gorin D.A., Shchukin D.G., Mohwald H.* Controlled Effect of Ultrasonic Cavitation on Hydrophobic/Hydrophilic Surfaces // *ACS Appl. Mater. Int.* 2011. V. 3. Iss. 2. P. 417.
 111. *Chatakondur K., Green M.L.H., Thompson M.E., Suslick K.S.* The Enhancement of Intercalation Reactions by Ultrasound // *Chem. Commun.* 1987. V. 12. P. 900.

112. *Dantsin G., Suslick K.S.* Sonochemical Preparation of a Nanostructured Bifunctional Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 5214.
113. *Dhas N.A., Suslick K.S.* Sonochemical Preparation of Hollow Nanospheres and Hollow Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 2368.
114. *Xu F., Yuan Y., Han H., Wu D., Gao Z., Jiang K.* Synthesis of ZnO/CdS Hierarchical Heterostructure with Enhanced Photocatalytic Efficiency under Nature Sunlight // *Cryst. Eng. Comm.* 2012. V. 14. P. 3615.
115. *Singh G., Joyce E.M., Beddow J., Mason T.J.* Evaluation of Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticles Coated Sonochemically onto Textile Fabrics // *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2012. V. 2. P. 106.
116. *Gottesman R., Shukla S., Perkas N., Solovyov L.A., Nitzan Y., Gedanken A.* Sonochemical Coating of Paper by Microbiocidal Silver Nanoparticles // *Langmuir.* 2011. V. 27. P. 720.
117. *Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari V.A.C., Coleman J.N.* High-yield Production of Graphene by Liquid-phase Exfoliation of Graphite // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. P. 563.
118. *Skrabalak S.E.* Ultrasound-assisted Synthesis of Carbon Materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. P. 4930.
119. *Guo J., Zhu S., Chen Z., Li Y., Yu Z., Liu Q., Li J., Feng C., Zhang D.* Sonochemical Synthesis of TiO₂ Nanoparticles on Graphene for Use as Photocatalyst // *Ultrason. Sonochem.* 2011. V. 18. P. 1082.
120. *Cui Y., Zhou D., Sui Z., Han B.* Sonochemical Synthesis of Graphene Oxide-wrapped Gold Nanoparticles Hybrid Materials: Visible Light Photocatalytic Activity // *Chin. J. Chem.* 2014. V. 33. P. 119.
121. *Zhu S., Guo J., Dong J., Cui Z., Lu T., Zhu C., Zhang D., Ma J.* Sonochemical Fabrication of Fe₃O₄ Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide for Biosensors // *Ultrason. Sonochem.* 2013. V. 20. P. 872.
122. *Krishnamoorthy K., Kim G.-S., Kim S.J.* Graphene Nanosheets: Ultrasound Assisted Synthesis and Characterization // *Ultrason. Sonochem.* 2013. V. 20. P. 644.
123. *Xu H., Suslick K.S.* Sonochemical Preparation of Functionalized Graphenes // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 9148.
124. *Wei K., Li J., Ge Z., You Y., Xu H.* Sonochemical Synthesis of Highly Photoluminescent Carbon Nanodots // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 52230.
125. *Sulman M.O., Pirog D.N., Matveeva V.G., Sulman E.M.* Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing // *Abstracts of Reports Toulouse.* 1997. V. 1. P. 1.
126. *Suslick K.S., Hyeon T., Fang M.* Nanostructured Materials Generated by High-Intensity Ultrasound: Sonochemical Synthesis and Catalytic Studies // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 2172.
127. *Shen Z.Y., Shen B.Q., Shen A.J., Zhu X.H.* Cavitation-Enhanced Delivery of the Nanomaterial Graphene Oxide-Doxorubicin to Hepatic Tumors in Nude Mice Using 20 kHz Low-Frequency Ultrasound and Microbubbles // *J. Nanomater.* 2020. V. 2020. P. 3136078.
128. *Kolosov A.E., Sivetskii V.I., Kolosova E.P., Vanin V.V., Gondlyakh A.V., Sidorov D.E., Ivitskiy I.I., Symonuk V.P.* Use of Physicochemical Modification Methods for Producing Traditional and Nanomodified Polymeric Composites with Improved Operational Properties // *Int. J. Polymer Sci.* 2019. V. 2019. P. 1258727.
129. *Montes D., Taborda E.A., Minale M., Cortes F.B., Franco C.A.* Effect of the NiO/SiO₂ Nanoparticles-Assisted Ultrasound Cavitation Process on the Rheological Properties of Heavy Crude Oil: Steady State Rheometry and Oscillatory Tests // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. Iss. 10. P. 9671.
130. *Pankaj A., Sahu S., Misra S., Srivastava H.* Role of Ultrasound in the Synthesis of Nanoparticles and Remediation of Environmental Pollutants // *Mater. Res. Foundation.* 2018. V. 27. P. 433.
131. *Muhlbusch J., Recknagel E., Sattler K.* Synthesis and Processing of Nanostructured Materials // *Surface Sci.* 1981. V. 106. P. 188.
132. *Gunther B., Kampmann A.* Ultrafine Oxide Powders Prepared by Inert Gas Evaporation // *Nanostruct. Mater.* 1992. V. 1. Iss. 1. P. 27.
133. *Гусев А.И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 245 с.
134. *Хэггерти Дж., Кеннон У.* Индуцируемые лазером химические процессы. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 183 с.
135. *Карлов Н.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С.* Макроскопическая кинетика термохимических процессов при лазерном нагреве: состояние и перспективы // *Успехи химии.* 1993. Т. 62. № 3. С. 223.
136. *Gaertner G.F., Miquel P.F.* Particle Generation by Laser Ablation from Solid Targets in Gas Flows // *Nanostr. Mater.* 1993. V. 4. P. 559.
137. *Bardakharov S.P.* Nanopowder Production Based on Technology of Solid Raw Substances Evaporation by Electron Beam Accelerator // *Mater. Sci. Eng.* 2006. V. 132. P. 204.
138. *Kinemuchi Y.* Particle Size Distribution of SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Pulsed Wire Discharge // *J. Ceramic Soc. Jpn.* 2004. V. 112. P. 355.
139. *Sesur C.* Method and Transferred Arc Plasma System for Production of Fine and Ultrafine Powders. US Patent 6379419 B1. 1998.
140. *Choban E.R.* Method and Apparatus for Forming Nanoparticles. US Patent 7282167 B2. 2007.
141. *Wegner K.* Design of Metal Nanoparticles Synthesis by Vapor Flow Condensation // *Chem. Eng. Sci.* 2002. V. 57. Iss. 10. P. 1753.
142. *Detering B.A., Donaldson A.D.* Fast Quench Reactor Method. US Patent 5935293. 1999.
143. *Detering B.A., Donaldson A.D.* Fast Quench Reactor and Method. US Patent 5749937. 1998.
144. *Perriere J.* Nanoparticles Formation by Femtosecond Laser Ablation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 7069.
145. *Chhowalla M.* Method of Producing Nanoparticles. Patent WO/2003/024585. 2003.
146. *Nozaki T., Okazaki K.* Atmospheric Pressure Non-equilibrium Microplasma and Application for Si Nanoparticles Synthesis // *Microplasma, Ann. Progress Rep.* 2006. V. 3. P. 196.
147. *Sankaran R.M.* System and Method for Making Nanoparticles using Atmospheric-pressure Plasma Microreactor. US Patent 2006/0042414. 2006.
148. *Sankaran R.M., Holunga D., Flagan R.C., Giapis K.P.* Synthesis of Blue Luminescent Si Nanoparticles using

- Atmospheric-pressure Microdischarges // *Nano Lett.* 2005. V. 5. P. 537.
149. *Карпов Д.А.* Способ получения осажденных на носителе наночастиц металла или полупроводника. Патент на изобретение RU2380195C1. 2010.
 150. *Хороших В.М.* Капельная фаза эрозии катода в стационарной вакуумной дуге // *Физ. инженерия поверхности.* 2005. Т. 2. № 4. С. 200.
 151. *Калачев А.А.* Способ получения наночастиц. Патент на изобретение RU2455119C2. 2012.
 152. *Литуновский В.Н.* Способ модификации поверхности материала плазменной обработкой. Патент на изобретение RU2478141C2. 2011.
 153. *Anders A.* Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition: a Review // *Sci. Coat. Technol.* 1997. V. 93. P. 158.
 154. *Mesyats G.A.* Pulsed Electrical Discharge in Vacuum. Berlin: Springer Verlag, 1989. 275 с.
 155. *Олеванов М.А.* Скорость коагуляции пылевых частиц в низкотемпературной плазме // *ЖТФ.* 2003. Т. 73. № 10. С. 51.
 156. *Карпов Д.А.* Cathodic Arc Sources and Macroparticle Filtering // *Sci. Coat. Technol.* 1997. V. 96. P. 22.
 157. *Карпов Д.А., Литуновский В.Н.* Универсальная нейтронная трубка с электротермическими инжекторами рабочего газа. Патент на изобретение RU2601961C1. 2015.
 158. *Anders A.* Cathodic Arc Plasma Deposition // *Vac. Technol. Coating.* 2002. V. 3. P. 27.
 159. *Шестопалов В.Ю.* Способ синтеза углеродсодержащих наночастиц и попутного получения технического водорода. Патент на изобретение RU2616040C1. 2016.
 160. *Снесаревский В.П.* Устройство для нанесения покрытий путем электрического взрыва фольги. Патент на изобретение RU2526334C1. 2013.
 161. *Ishigami M., Cumings J., Zettl A., Chen S.* Plasma in Liquids // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 319. P. 457.
 162. *Hsin Y.L., Hwang K.C., Chen F.R., Kai J.J.* Nanoparticles Obtained by Plasma Discharge // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. P. 830.
 163. *Sergiienko R., Shibata E., Zentaro A., Shindo D., Nakamura T., Qin G.* Formation and Characterization of Graphite-encapsulated Cobalt Nanoparticles Synthesized by Electric Discharge in an Ultrasonic Cavitation Field of Liquid Ethanol // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 3671.
 164. *Balek R., Pekarek S., Bartakova Z.* Power Ultrasound Interaction with DC Atmospheric Pressure Electrical Discharge // *Ultrason. Sonochem.* 2006. V. 44. P. 549.
 165. *Sano N., Wang H., Alexandrou I., Chhowalla M., Teo K.B.K., Amaratunga G.A.J.* Properties of Carbon Onions Produced by an Arc Discharge in Water // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. Iss. 5. P. 2783.
 166. *Shibata E., Sergiienko R., Suwa H., Nakamura T.* Synthesis of Amorphous Carbon Particles by an Electric Arc in the Ultrasonic Field of Liquid Benzene // *Carbon.* 2004. V. 42. P. 885.
 167. *Sergiienko R., Shibata E., Akase Z., Suwa H., Nakamura T., Shindo D.* Carbon Encapsulated Iron Carbide Nanoparticles Synthesized in Ethanol by an Electric Plasma Discharge in an Ultrasonic Cavitation Field // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 98. P. 34.
 168. *Sergiienko R., Shibata E., Akase Z., Suwa H., Shindo D., Nakamura T.* Synthesis of Fe-filled Carbon Nanoparticles by an Electric Plasma Discharge in an Ultrasonic Cavitation Field of Liquid Ethanol // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. P. 2524.
 169. *Tseng K.H., Liao C.Y., Huang J.C., Tien D.C., Tsung T.T.* Characterization of Gold Nanoparticles in Organic or Inorganic Medium (Ethanol/water) Fabricated by Spark Discharge Method // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. Iss. 19. P. 3341.
 170. *Dadras S., Jafarkhani P., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J.* Effects of Ultrasound Radiation on the Synthesis of Laser Ablated Gold Nanoparticles // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 1.
 171. *Ghomi H., Yousefi M., Shahabi N., Khoramabadi M.* Ultrasonic-assisted Spark Plasma Discharge for Gold Nanoparticles Synthesis // *Radiat. Eff. Defects Solids.* 2013. V. 168. Iss. 11. P. 881.
 172. *Askarinejad A., Alavi M.A., Morsali A.* Sonochemically Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: a Novel Direct Method // *Iran J. Chem. Chem. Eng.* 2011. V. 30. Iss. 3. P. 75.
 173. *Булычев Н.А., Казарян М.А., Гриднева Е.С., Муравьев Э.Н., Солинов В.Ф., Кошелев К.К., Кошелева О.К., Сачков В.И., Чен С.Г.* Плазменный разряд с объемным свечением в жидкой фазе под действием ультразвука // *Краткие сообщения по физике.* 2012. Т. 39. № 7. С. 39.
 174. *Булычев Н.А., Казарян М.А., Чайков Л.Л., Ивашкин П.И., Захарян Р.А., Аверюшкин А.С., Чернов А.А.* Влияние ультразвуковой кавитации на динамику и характеристики электрического разряда в жидкости // *Краткие сообщения по физике.* 2017. Т. 44. № 2. С. 33.
 175. *Klassen N., Krivko O., Kedrov V., Shmurak S., Kiselev A., Shmyt'ko I., Kudrenko E., Shekhtman A., Bazhenov A., Fursova T., Abramov V., Bulychev N., Kisterev E.* Laser and Electric Arc Synthesis of Nanocrystalline Scintillators // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2010. V. 57. P. 1377.
 176. *Bulychev N.A.* Hydrogen Production in Acousto-Plasma Discharge in A Liquid-Phase Medium Flow // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. Iss. 57. P. 29899.
 177. *Bulychev N.A.* Experimental Studies on Hydrogen Production in Plasma Discharge in a Liquid-Phase Medium Flow // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. Iss. 57. P. 29933.
 178. *Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Averyushkin A.S., Chernov A.A., Gusev A.L.* Hydrogen Production by Low-Temperature Plasma Decomposition of Liquids // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 20934.
 179. *Пирсол И.* Кавитация. М.: Мир, 1975. 95 с.
 180. *Рождественский В.В.* Кавитация. Л.: Судостроение, 1977. 248 с.
 181. *Розенберг Л.Д.* Кавитационная область. В кн.: Физика и техника мощного ультразвука. Кн. II. Мощные ультразвуковые поля. М.: Наука, 1968. 267 с.
 182. *Булычев Н.А., Казарян М.А., Чайков Л.Л., Бурханов И.С., Красовский В.И.* Наноразмерные частицы оксидов металлов, полученные в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвуковой кавитации. 1. Метод получения частиц // *Краткие сообщения по физике.* 2014. Т. 41. № 9. С. 18.
 183. *Булычев Н.А., Казарян М.А., Никифоров В.Н., Шевченко С.Н., Якунин В.Г., Тимошенко В.Ю., Быченко А.Б., Средин В.Г.* Особенности наночастиц ок-

- сидов металлов, полученных в акустоплазменном разряде // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 9. С. 105.
184. *Ivanov A.V., Nikiforov V.N., Shevchenko S.V., Timoshenko V.Yu., Pryadun V.V., Bulychev N.A., Vychenko A.B., Kazaryan M.A.* Properties of Metal Oxide Nanoparticles Prepared by Plasma Discharge in Water with Ultrasonic Cavitation // *Int. J. Nanotechnol.* 2017. V. 14. Iss. 7/8. P. 618.
185. *Шкинев В.М., Дженлода Р.Х., Булычев Н.А., Казарян М.А., Вошкин А.А., Заходяева Ю.А., Мирзоева Ф.Ю.* Наноразмерные частицы оксида цинка, полученные в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации в жидкой фазе и методом осаждения // *Химия и биология.* 2015. № 11. С. 3.
186. *Bulychev N., Dirnberger K., Reimann H., Schaller C., Schauer T., Zubov V., Eisenbach C.D.* Ultrasonic Treatment Enhanced TiO₂ Surface Modification with Tailored Amphipolar Copolymers // *Europ. Coat. J.* 2007. V. 3. P. 34.
187. *Bulychev N., Confortini O., Kopold P., Dirnberger K., Schauer T., Du Prez F.E., Zubov V., Eisenbach C.D.* Application of Thermo-Responsive Poly(methylvinylether) Containing Copolymers in Combination with Ultrasonic Treatment for Pigment Surface Modification in Pigment Dispersions // *Polymer.* 2007. V. 48. P. 2636.
188. *Bulychev N., Dirnberger K., Arutunov I., Kopold P., Schauer T., Zubov V., Eisenbach C.D.* Effect of Ultrasonic Treatment on Structure and Properties of Ethylhydroxyethylcellulose Polymer Adsorption Layer on Inorganic Pigments in Aqueous Dispersion // *Prog. Org. Coat.* 2008. V. 62. P. 299.
189. *Булычев Н.А., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Урьев Н.Б.* Исследование методом ИК-спектроскопии адсорбции этилгидроксиэтилцеллюлозы на поверхности оксидов титана и железа под действием механоактивации // *ЖФХ.* 2010. Т. 84. № 2. С. 2359.
190. *Булычев Н.А., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Урьев Н.Б.* Строение адсорбционных слоев и конформационные превращения этилгидроксиэтилцеллюлозы на поверхности оксидов титана и железа // *ЖФХ.* 2011. Т. 85. № 1. С. 90.
191. *Bulychev N.A., Kazaryan M.A.* Physical and Chemical Properties of Tungsten Oxide Nanoparticles Obtained in Plasma Discharge under Ultrasonic Action // *Proc. SPIE.* 2015. V. 9810. P. 36.
192. *Бурханов И.С., Булычев Н.А., Казарян М.А., Чайков Л.Л., Красовский В.И.* Наноразмерные частицы оксидов металлов, полученные в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвуковой кавитации. 2. Размеры и устойчивость. Исследования методом динамического рассеяния света // *Краткие сообщения по физике.* 2014. Т. 41. № 10. С. 34.
193. *Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Kirichenko M.N., Ivanov A.V.* Study of Acoustoplasma Discharge as a Technique for Synthesis of Optically Active Materials // *Int. J. Nanotechnol.* 2019. V. 16. Iss. 1/2/3. P. 34.
194. *Струлёва Е.В., Комаров П.С., Ашитков С.И.* Термомеханическая абляция титана при фемтосекундном лазерном воздействии // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 4. С. 529.
195. *Урусов Р.М., Урусова И.Р.* О механизмах формирования винтовой формы электрической дуги во внешнем аксиальном магнитном поле // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 3. С. 328.
196. *Mahmoodi A., Ghoranneviss M., Asgary S.* Preparation and Antibacterial Activity Studies of TiO₂ Nanostructured Materials // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 2. С. 289.
197. *Bulychev N.A., Danilkin M.I., Vereshchagina N.Yu., Kazaryan M.A.* Luminescent Properties of ZnO Nanoparticles Doped by W Obtained in Plasma Discharge in Liquid under Ultrasonic Cavitation // *Proc. SPIE.* 2019. V. 11322. P. 113221.
198. *Erokhin A.E., Smetanin I.V., Mikhailov S.M., Bulychev N.A.* Spectral Shifts of Stimulated Rayleigh – Mie Scattering in Ag Nanoparticle Colloids // *Opt. Lett.* 2018. V. 43. P. 1570.
199. *Averyushkin A.S., Bulychev N.A., Efimkov V.F., Erokhin A.I., Kazaryan M.A., Mikhailov S.I., Saraeva I.N., Zubarev I.G.* Stimulated Scattering in Ag Nanoparticles Colloids // *Russ. Laser J.* 2017. V. 27. Iss. 5. P. 55041.
200. *Averyushkin A.S., Baranov A.N., Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Kudryavtseva A.D., Strovov M.A., Tcherniega N.V., Zemskov K.I.* Stimulated Low Frequency Raman Scattering in Cupric Oxide Nanoparticles Water Suspension // *Opt. Comm.* 2017. V. 389. P. 51.
201. *Averyushkin A.S., Baranov A.N., Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Kudryavtseva A.D., Strovov M.A., Tcherniega N.V., Zemskov K.I.* Stimulated Low-frequency Raman Scattering in Aqueous Suspension of Nanoparticles // *Proc. SPIE.* 2018. V. 10614. P. 106140.
202. *Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Kudryavtseva A.D., Kuznetsova M.V., Limonova T.F., Tcherniega N.V., Zemskov K.I.* Anti-Stokes Luminescence in Nanoscale Systems // *Proc. SPIE.* 2018. V. 10614. P. 106140.
203. *Курчатов И.С., Булычев Н.А., Бундюк А.В., Казарян М.А., Кустов Д.М.* Исследование спектральных характеристик материалов для ИК-лазеров на основе полупроводников АПБVI, легированных ионами группы железа // *Краткие сообщения по физике.* 2015. Т. 43. № 4. С. 25.
204. *Kurchatov I.S., Bulychev N.A., Kolesnik S.A.* Obtaining Spectral Characteristics of Semiconductors of АПБVI Type Alloyed with Iron Ions Using Direct Matrix Analysis // *Int. J. Recent Technol. Eng.* 2019. V. 8. I. 3. P. 8328.
205. *Kurchatov I.S., Bulychev N.A., Kolesnik S.A., Muravev E.N.* Application of the Direct Matrix Analysis Method for Calculating the Parameters of the Luminescence Spectra of the Iron Ion in Zinc Sulfide Crystals // *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2181. P. 20015.