

УДК 533.9.082.5
EDN: UKFJJM

PACS: 52.77.-j, 82.33.Xj,
52.70.-j, 84.40.lk



Газокинетическая температура плазмы при синтезе микрочастиц диоксида титана с нанесенными наночастицами меди

В. П. Логвиненко, И. Ю. Вафин, А. А. Летунов, А. В. Князев, Е. В. Воронова,
Н. Н. Скворцова, В. Д. Борзосеков, А. С. Соколов, В. Д. Степахин,
И. Р. Нугаев, А. К. Козак, Е. А. Образцова

По излучению молекулы оксида титана (TiO) была проведена оценка газокинетической температуры плазмы в реакции синтеза микрочастиц диоксида титана (TiO₂) с нанесенными на них наночастицами меди (Cu). Реакции синтеза инициировались СВЧ-излучением мощного гиротрона в смеси порошков диоксида титана и меди. В результате были получены материалы, включающие в свой состав микро-размерные частицы диоксида титана округлой формы размером от 10 мкм до 200 мкм с нанесенными на их поверхность наночастицами меди. Концентрация меди в смесях порошков менялась от 0,1 % до 20 % по весу. Газокинетическая температура оценивалась по спектру излучения γ -системы молекулы TiO в диапазоне от 700 нм до 720 нм. Полосы в этом диапазоне обусловлены электронными переходами между молекулярными состояниями $A^3\Phi-X^3\Delta$. Увеличение концентрации меди в смеси порошков не приводило к СВЧ-пробой, пробой произошел при применении инициатора. Показано, что с изменением концентрации меди синтез осуществляется при одинаковых газокинетических температурах 5500 ± 500 К, которые, таким образом, не зависят от содержания меди в смеси порошков.

Ключевые слова: плазма, плазмохимия, молекулярная спектроскопия, гиротрон, микроволновый разряд, температура плазмы, синтез микро- и наноматериалов.

DOI: 10.51368/2307-4469-2024-12-3-258-267

Введение

В Институте общей физики им А. М. Прохорова РАН разрабатываются технологии нанесения наночастиц металлов на поверхность микрочастиц диэлектриков – оксидов и оксинитридов [1]. В процессе исследова-

ний уже синтезированы материалы, в которых наночастицы платины и палладия нанесены на микрочастицы оксидов алюминия, кремния, титана для возможного использования в качестве гетерогенных катализаторов [2, 3]. В рамках задачи по созданию такого рода катализаторов были проведены экспери-

Логвиненко Владимир Павлович, н.с.
Вафин Ильдар Юсуфович, с.н.с., к.ф.-м.н.
E-mail: ildar@fpl.gpi.ru
Летунов Александр Алексеевич, с.н.с., к.ф.-м.н.
Князев Александр Владимирович, ст. инженер.
Воронова Елена Владимировна, н.с.
Скворцова Нина Николаевна, гл.н.с., д.ф.-м.н.
Борзосеков Валентин Дмитриевич, с.н.с., к.ф.-м.н.
Соколов Александр Сергеевич, н.с., к.т.н.
Степахин Владимир Дмитриевич, в.н.с., к.т.н.
Нугаев Ильдар Ренатович, и.о. м.н.с.
Козак Анастасия Константиновна, инженер.

Образцова Екатерина Александровна, с.н.с., к.ф.-м.н.
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Статья поступила в редакцию 12.04.2024

После доработки 2.05.2024

Принята к публикации 8.05.2024

Шифр научной специальности: 1.3.9

© Логвиненко В. П., Вафин И. Ю., Летунов А. А.,
Князев А. В., Воронова Е. В., Скворцова Н. Н.,
Борзосеков В. Д., Соколов А. С., Степахин В. Д.,
Нугаев И. Р., Козак А. К., Образцова Е. А., 2024

менты и с медью, т. е. эксперименты по нанесению наночастиц меди на микрочастицы диоксида титана.

Как известно, в реакциях окислительно-восстановительного катализа, составляющих широкий класс каталитических реакций, используются металлы VIII группы (Pt, Pd, Rb и т. д.) и I группы (Cu, Ag, Au) [4, 5]. В этом ряду медь занимает особое место и связано это в первую очередь с относительной дешевизной и доступностью этого элемента, при этом новые применения находят как хорошо известные свойства металла: антибактериальное действие и высокая проводимость [6, 7], так и относительно недавно обнаруженные новые его свойства как катализатора [8]. При этом, каталитические характеристики меди хорошо известны и востребованы во многих химических процессах [4], в том числе, таких актуальных для промышленности, как реакция окисления метанола до формальдегида [9, 10], окисление монооксида углерода [11, 12] и многих других. Морфологические характеристики частиц влияют на каталитические свойства меди, при уменьшении размера частиц каталитическая активность меди возрастает [13]. В то же время, наночастицы металла склонны к агломерации, окислению, дезактивации. В настоящее время разрабатываются различные плазмохимические методы [14, 15], в которых синтезируются частицы, как каталитических носителей, так и самих катализаторов разных размеров.

В основе плазмохимического синтеза материалов с помощью излучения мощного гиротрона лежит способность СВЧ-излучения инициировать многократно повторяющиеся реакции между частицами смеси порошков металл-диэлектрик в воздухе [16–19]. При этом, концентрация металлов в смеси определяет условия пробоя и дальнейших процессов плазмохимического синтеза [20]. При протекании таких реакций происходит синтез микро- и наночастиц, которые состоят из оксидов, нитридов, оксинитридов с включением частиц металлов. В частности, нами было показана возможность нанесения наночастиц металлов на поверхность микрочастиц диэлектриков – оксидов и оксинитридов [1–3].

Контролируемое проведение плазмохимического синтеза с помощью мощного гиротрона, оптимизация технологии получения новых веществ во многом зависят от понима-

ния механизмов физико-химических процессов, развивающихся в веществах при воздействии коротких мощных импульсов СВЧ-излучения. Неравновесный характер плазмохимической реакции усложняет эту задачу и делает ее актуальной. Это обуславливает необходимость тщательного выбора методов измерений параметров процесса. Газокинетическая температура плазмы – один из ключевых параметров этих процессов, требующий корректного и точного измерения для составления и верификации гипотез о механизмах синтеза, и, как следствие, для повышения эффективности технологического процесса.

Материалы и условия эксперимента

Для изготовления катализаторов на основе меди, состоящих из микрочастиц диэлектрика (TiO_2) с нанесенными на их поверхность частицами металла, были проведены эксперименты с различным процентным содержанием исходных веществ. Эксперименты проводились на специально сконструированном исследовательском стенде (рис. 1). Стенд включает в свой состав один из гиротронов комплекса МИГ-3, который также используется для электронно-циклотронного нагрева плазмы в экспериментах на стеллараторе Л-2М [20, 21].

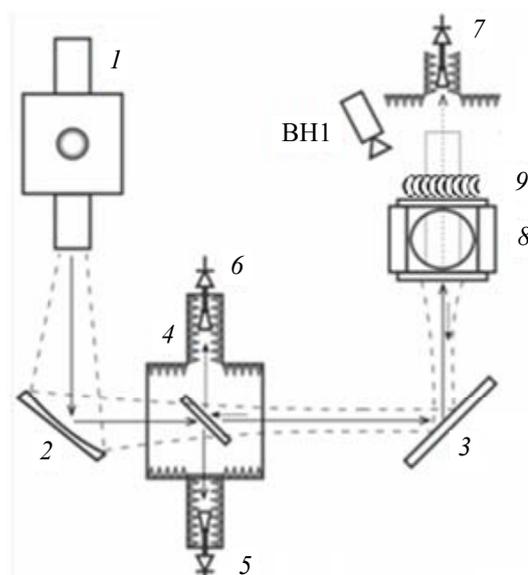


Рис. 1. Плазмохимический стенд: 1 – гиротрон; 2 – фокусирующее зеркало квазиоптического тракта; 3 – плоское зеркало; 4 – квазиоптический СВЧ-ответвитель; 5–7 – детекторы падающего, отраженного и прошедшего излучения СВЧ-диагностики; 8 – плазмохимический реактор; 9 – инициатор; ВН1 – видеокамера

Реакция проходила в атмосфере воздуха, в плазмохимическом реакторе, который представляет собой алюминиевую призму с вертикальными и горизонтальными отверстиями, в которую помещались кварцевые стаканы. На дно стаканов насыпались смеси порошков, на верхний край стакана помещался инициатор. Ранее в работах [23, 24] использовался инициатор из хаотически сплетенных плоских отрезков нержавеющей стали. В представленной работе, с целью облегчения пробоа в смеси порошков, использовался инициатор иной конструкции – плоская квадратная сетка размером 70 мм на 70 мм, изготовленная сплетением в перевивку металлической проволоки круглого сечения. Ячейки сетки формировались путём навивки поперечных секций на основную рамку. Форма ячеек – вытянутый прямоугольник. На поперечины навивались дополнительные секции с остаточной длиной отрезков проволоки 2 мм (примерно половина длины волны излучения гиротрона), на концах которых иницируется микроволновый пробой. Конструкция размещалась внутри квазиоптического тракта.

Через нижнее отверстие реактора на порошок подавалось СВЧ-излучение гиротрона частотой 75 ГГц и мощностью 300 кВт, так, что пучок гауссовой формы с характерным диаметром 40 мм, отражаясь от зеркала, попадал в реактор через кварцевую пластинку снизу. Излучение, почти не поглощаясь в объеме реактора, достигало верхней кварцевой пластины и попадало на инициатор, где и возбуждался электрический разряд. Далее разряд распространялся от инициатора к поверхности порошка (в направлении, обратном распространению микроволнового излучения), и, воздействуя на поверхность порошка теплом, излучением и заряженными частицами, обеспечивал СВЧ-пробой в его объеме [19–25]. Длительность СВЧ-импульса составляла 8 мс. В течение первых 1–2 мс импульса видеокამеры регистрировали очаги слабого свечения на поверхности порошка, затем, до окончания импульса гиротрона, в реакторе наблюдалась яркая вспышка. В результате взрывного процесса в объеме реактора формировалось плазменно-пылевое образование с наблюдаемыми спектральными линиями атомов, ионов и полосами молекул. После окончания импульса

излучения, в течение 10–20 мс яркость свечения уменьшалась. Здесь следует заметить, что время существования плазменно-пылевых образований в объеме реактора превышало длительность импульса гиротрона на 2–3 порядка.

Продукты синтеза осаждались на стенки и дно реактора, а также на вставленные в реактор стеклянные пластины в виде микро и наночастиц. В качестве исходного материала для синтеза катализатора использовалась смесь порошков оксида титана TiO_2 и меди весом 3 г, концентрация меди менялась. Обрабатывались порошки с содержанием меди 0,1 %, 1 %, 2 %, 5 %, 10 %, 20 % от массы смеси. Концентрация меди в смеси изменялась от 0,1 % до 20 % по весу. Увеличение концентрации меди в смеси порошков не приводило к СВЧ-пробою, поэтому потребовалось применение инициатора. СВЧ-пробой в смесях порошков обеспечивался применением стального инициатора.

Морфологические характеристики полученных микро и наночастиц

Анализ продуктов реакции методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) показал, что были получены материалы, включающие в свой состав микроразмерные частицы диоксида титана округлой формы от 10 мкм до 200 мкм с нанесенными на их поверхность наночастицами меди. Типичное изображение полученного материала приведено на рисунке 2.

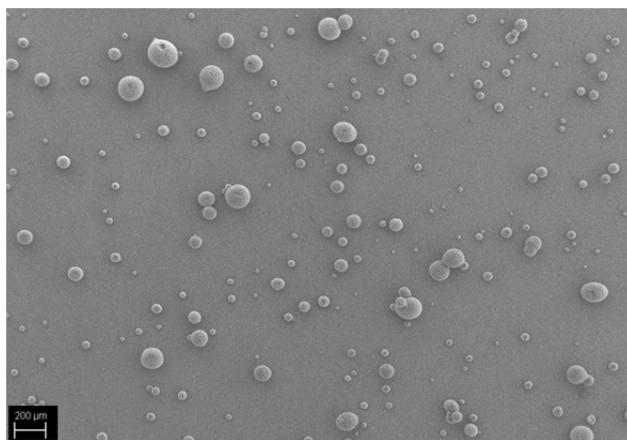


Рис. 2. Типичное изображение образца, содержащего микроразмерные частицы диоксида титана, покрытые наноструктурированным медьсодержащим напылением

На рисунке 3 приведено изображение отдельной частицы и карта распределения меди.

Cu L α 1_2

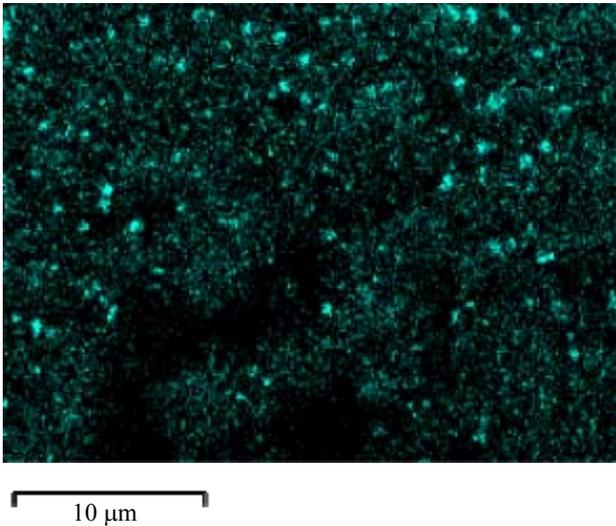


Рис. 3. Типичное изображение отдельной частицы оксида титана с наноструктурированным медьсодержащим напылением

Как видно из рисунка 3, поверхность микроразмерной сферической частицы покрыта наноразмерными округлыми медьсодержащими частицами. РЭМ изображение и карты распределения химических элементов получены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Оценка газокинетической температуры плазмы. Процедура измерений

Для оценки газокинетической температуры использовались результаты, полученные в работе [26], в которой для вычисления газокинетической температуры использовался спектр излучения молекулы TiO, детектированный спектрометром Sopra 1.150 (спектральное разрешение $\Delta\lambda = 0,1$ нм на длине волны $\lambda = 700$ нм). Плазма создавалась посредством излучения четвертой гармоники Nd:YAG лазера ($\lambda = 266$ нм) на мишень из Ti в атмосфере пониженного давления ($7 \div 70$ Па) кислорода. Система вращательных полос γ -системы молекулы TiO обусловлена электронными переходами между молекулярными состояниями $A^3\Phi-X^3\Delta$. В соответствии с тремя различными ориентациями электронного

спина верхний и нижний электронные уровни разделены на три компоненты с относительно большими энергетическими промежутками. Поскольку расщепление состояний $A^3\Phi$ и $X^3\Delta$ по величине значительно отличается друг от друга, три компоненты электронного перехода являются хорошо разделёнными. Три электронных перехода $A^3\Phi_2-X^3\Delta_1$, $A^3\Phi_3-X^3\Delta_2$ и $A^3\Phi_4-X^3\Delta_3$ называются γ_1 , γ_2 и γ_3 -системами соответственно. Для интерпретации полученных таким образом спектров была создана компьютерная модель, учитывающая большое число вращательных линий, принадлежащих к различным диапазонам колебаний.

В результате компьютерного моделирования в работе [26] наилучшее соответствие между экспериментальными и рассчитанными спектрами достигалось при $T_{rot} = T_{vib}$ в пределах точности определения температуры. Это указывает на то, что вращательный и колебательный уровни находятся в равновесии при столкновении и температура, полученная из спектров, равна газокинетической температуре плазмы.

В ходе компьютерного моделирования задавались различные значения вращательной и колебательной температур, было показано, что для температур T_{vib} и $T_{rot} \leq 10000$ К зависимость

$$\alpha = (I_{\gamma_3} - I_0) / (I_{\gamma_2} - I_0) \quad (1)$$

является монотонно убывающей функцией вращательной температуры T_{rot} и не зависит от колебательной температуры T_{vib} . I_0 , I_{γ_3} и I_{γ_2} обозначают, соответственно, интенсивности фона I_0 перед началом полосы γ_3 , интенсивность начала полосы I_{γ_3} и интенсивность начала полосы I_{γ_2} . При температурах плазмы больше 3000 К форма спектра γ -системы молекулы TiO становится сложной функцией как вращательной, так и колебательной температур, и критерий α неприменим, так как наклон $\partial\alpha/\partial T_{rot}$ слабый, и метод измерения температуры становится неэффективным. В работе [26] для вычисления температуры при значениях больше 3000 К предложено использовать функцию $\beta = I_{\gamma_3}/I_0$.

Поскольку условия действия импульсного микроволнового излучения гиротрона аналогичны условиям действия импульсного излу-

чения лазера, описанным в [26], для вычисления температуры плазмы, образующейся в наших экспериментах, использовались данные расчётов функции β .

Оценка полученной в эксперименте газокинетической температуры

Оценка газокинетической температуры проводилась по спектру излучения γ -системы молекулы TiO. Излучение детектировалось сбоку над поверхностью смеси порошков через диагностическое окно плазмохимического реактора (8 на рис. 1) спектрометром AvaSpec-3648-U80-USB2. Спектрометр имеет

следующие характеристики: диапазон измерений 371–920 нм, спектральное разрешение $\Delta\lambda = 0,36$ нм на длине волны $\lambda = 600$ нм (размер щели 10 мкм). Полученный в ходе эксперимента типичный спектр представлен на рисунке 4 (импульс № 14436, смесь порошков содержала 0,1 % меди по массе), рабочим диапазоном являлся интервал от 700 нм до 720 нм.

Типичный спектр состоит из спектров отдельных линий излучения атомов и ионов [27], континуума [28] и молекулярных полос [16].

На следующем рисунке (рис. 5) выделена часть спектра, по которому проводились измерения.

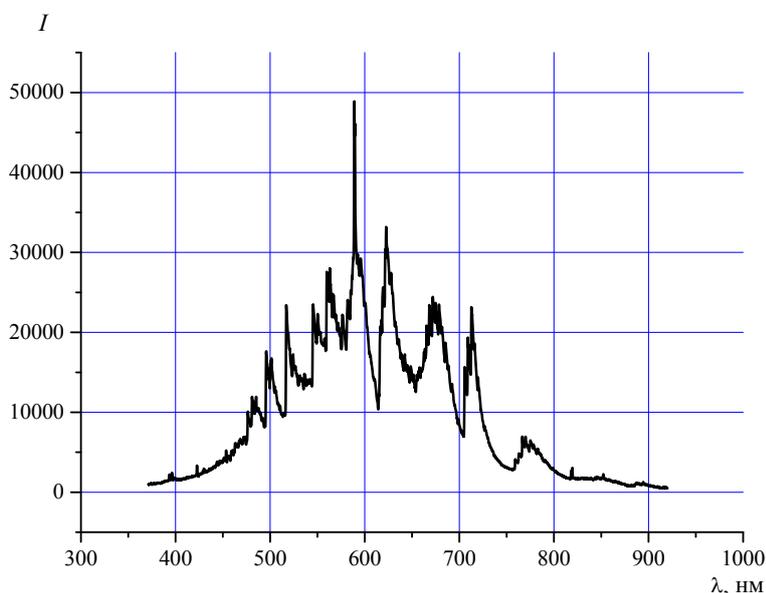


Рис. 4. Типичный спектр излучения, детектируемый спектрометром AvaSpec-3648-USB2

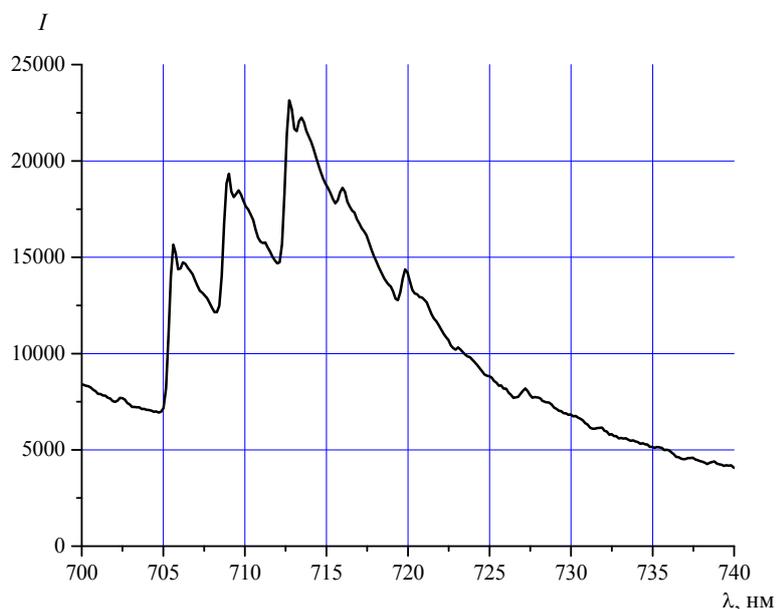


Рис. 5. Спектральный диапазон, используемый для измерения газокинетической температуры

Излучение достигало наибольшей интенсивности через 4 мс после начала работы гиротрона. Газокинетическая температура вычислялась по спектрам γ -системы молекулы TiO в начале импульса, по прошествии 4 мс и в конце свечения молекулы – через 8 мс после начала импульса гиротрона. Для вычисления газокинетической температуры использовалось отношение амплитуды канта R-ветви, детектируемого на 705,42 нм, и значение интенсивности подложки в непосредственной близости от него. Вычисления велись в предположении равенства вращательной и колебательной температур.

Здесь следует заметить, что при проведении реакции плазмохимического синтеза спектрометром детектировалось излучение не только γ -системы молекулы TiO, но и излучение поверхности порошка, что, несомненно, вносило искажения в значение вычисленной температуры. Поэтому в данной работе была сделана оценка температуры. Оценка проводилась как сверху, так и снизу. В первом случае температура вычислялась в предположении, что спектр обусловлен только излучением γ -системы молекулы TiO, игнорируя излучение поверхности, что приводит к завышенным значениям температуры. Во втором случае, температура вычислялась с учетом поправки на тепловую компоненту, вносимую в спектр поверхностью порошка. В качестве значения тепловой компоненты можно приближенно принять величину фона спектра на краю спектрального диапазона, где нет спектральных линий. Такая оценка дает завышенные значения параметра β и заниженные значения колебательной температуры.

$$\beta_{\max} = \frac{I_{\gamma^3}}{I_0} \quad (2)$$

$$\beta_{\min} = \frac{I_{\gamma^3} - I_{\text{фона}}}{I_0 - I_{\text{фона}}} \quad (3)$$

Кроме того, дополнительным источником ошибки по сравнению с работой [23] является разница в количестве пикселей на ширину аппаратной функции. В нашем случае это 2,5 пикселя, что много меньше, чем в работе [23]. Это приводит к неопределенности положения канта полосы по отношению к пикселям, что дает ошибку в вычислении интенсивности канта, которая не превышает 5%. Точность измерений температуры составляла ± 500 К и определялась как точностью определения канта, так и сложной структурой всего спектра.

По вычисленным значениям β измерялась температура в импульсе. Для каждого процентного содержания меди производилось несколько импульсов гиротрона: от 4 до 9, соответственно были измерены спектры для каждого импульса. В таблицу внесены значения температур в начале импульса, в середине импульса – 4 мс от начала и в конце импульса – через 8 мс после начала импульса гиротрона.

Представленные температуры получены осреднением значений температур, вычисленных для каждого процентного содержания меди в порошке. Как видно из таблицы, температуры в середине импульса гиротрона (т. е. в момент наибольшей интенсивности излучения) совпадают, независимо от содержания меди. Температуры в начале и в конце импульса незначительно отличаются. Эти отличия объясняются, вероятно, сложностью интерпретации спектров в эти моменты времени: паразитным свечением порошка, малым количеством счетов и, как следствие, недостаточно высокой точностью вычислений.

Таблица

Значения газовой температуры плазмы в различные моменты разряда

Состав порошка	T, К начало импульса	T, К середина импульса	T, К конец импульса
TiO ₂ + 0,1 % Cu	6100 ± 500	5600 ± 500	6000 ± 500
TiO ₂ + 1 % Cu	5400 ± 500	5500 ± 500	5300 ± 500
TiO ₂ + 2 % Cu	5200 ± 500	5600 ± 500	6400 ± 500
TiO ₂ + 5 % Cu	5400 ± 500	5700 ± 500	5100 ± 500
TiO ₂ + 10 % Cu	5600 ± 500	5600 ± 500	6000 ± 500
TiO ₂ + 20 % Cu	5000 ± 500	5600 ± 500	5800 ± 500

Заключение

В реакциях синтеза в смеси порошков меди и диоксида титана, которые инициировались СВЧ-излучением мощного гиротрона, были получены материалы, состоящие из микроразмерных частиц диоксида титана округлой формы от 10 мкм до 200 мкм с нанесенными на их поверхность наночастицами меди. Концентрация меди в смеси изменялась от 0,1 % до 20 % по весу. Увеличение концентрации меди в смеси порошков не приводило к СВЧ-пробую. С применением инициатора пробой был осуществлен.

Газокинетическая температура измерялась по спектру излучения γ -системы молекулы TiO в диапазоне от 700 нм до 720 нм. Полосы в этом диапазоне обусловлены электронными переходами между молекулярными состояниями $A^3\Phi-X^3\Delta$. В рамках определения параметров плазмохимического синтеза микрочастиц диоксида титана с нанесенными на них наночастицами меди было обнаружено, что плазмохимические реакции, инициированные мощным гиротроном, осуществляются при температурах, не превышающих 6000 К (точность измерений температуры составляет ± 500 К). Изменение процентного содержания меди в смеси порошков не приводит к значительной вариации газокинетической температуры в течение СВЧ-импульса гиротрона. Полученное значение температуры намного превышает температуры кипения и разложения молекулы TiO₂, что способствует развитию плазмохимических процессов синтеза.

Постоянство температуры, при которой развиваются реакции синтеза, возможно, связано с применением инициатора.

Полученные микродисперсные материалы из диоксида титана с осажденными наночастицами меди могут быть использованы для создания медных гетерогенных катализаторов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание ГЗ БВ10-2024) в рамках федерального проекта «Разработка технологий управляемого термоядерного синтеза и инновационных плазменных технологий» в рамках комплексной программы «Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования

атомной энергии в Российской Федерации на период до 2024 года» (НИР 2021–2024 гг. «Изучение инновационного синтеза микро- и наночастиц с контролируемым составом и структурой на основе микроволнового разряда в гиротронном излучении»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусейн-заде Н. Г., Скворцова Н. Н., Степанхин В. Д., Борзосеков В. Д., Малахов Д. В., Кончечков Е. М., Ахмадуллина Н. С., Шишилов О. Н., Флид В. Р. Способ нанесения наночастиц металлов на поверхность керамических носителей с использованием микроволнового разряда. Патент на изобретение № 2772704 (РФ). 2022.
2. Ахмадуллина Н. С., Скворцова Н. Н., Шишилов О. Н., Гусейн-заде Н. Г., Образцова Е. А., Борзосеков В. Д., Кончечков Е. М., Малахов Д. В., Степанхин В. С., Шварц А. Л. / IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». – Казань, 20–25 сентября 2021.
3. Ахмадуллина Н. С., Батанов Г. М., Борзосеков В. Д., Воронова Е. В., Гусейн-заде Н. Г., Заклецкий З. А., Качмар В. В., Князев А. В., Козак А. К., Коллик Л. В., Кончечков Е. М., Летунов А. А., Логвиненко В. П., Малахов Д. В., Мошкина К. Г., Образцова Е. А., Петров А. Е., Скворцова Н. Н., Соколов А. С., Степанхин В. Д., Харчев Н. К., Шишилов О. Н. / Сборник тезисов XLIX Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС, 14–18 марта 2022, ICRAF-2022. doi: 10.34854/ICRAF.2022.49.1.149
4. Романовский Б. В. Основы катализа. – М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2020.
5. Крылов О. В. Гетерогенный катализ». – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
6. Baoquan Jia, Yan Mei, Li Cheng, Jinping Zhou, Lina Zhang / ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. Vol. 4. P. 2897–2902.
7. Gan Lin Hwang, Kuo Chu Hwang, Yeong-Tarng Shieh, Su-Jien Lin / Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 1353–1357.
8. Григорян Р. Р., Арсентьев С. Д., Тавадян Л. А. / Chemical Journal of Armenia. December 2022. С. 1–9.
9. Eichner Fabian, Turan Emre, Sauer Jörg, Bender Michael, Behrens Silke / Catal. Sci. Technol. 2023. Vol. 13. P. 2349–2359.
10. Wachs Israel E., Madix Robert J. / Journal of Catalysis. 1978. Vol. 53. P. 208–227.
11. Svintsitskiy D. A., Kardash T. Yu., Stonkus O. A., Slavinskaya E., Stadnichenko A. I., Koscheev S. V., Chupakhin A. P., Boronin A. I. / J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117. P. 14588–14599.
12. Roiaz M., Falivene L., Rameshan C., Cavallo L., Kozlov S. M., Rupprechter G. / J. Phys. Chem. C. 2019. Vol. 123. P. 8112–8121.
13. Caldas P. C. P., Gallo J. M. R., Lopez-Castillo A., Zanchet D., Bueno J. M. C. / ACS Catal. 2017. Vol. 7. P. 2419–2424.
14. Xiaolin Lan, Zhengkang Duan, Yongsheng Wang, Jinxia Xu / Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. Вып. 1. С. 609–617.

15. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005.
16. Skvortsova N. N., Akhmadullina N. S., Batanov G. M., Borzosekov V. D., Kolik L. V., Konchekov E. M., Kharchev N. K., Letunov A. A., Malakhov D. V., Obraztsova E. A., Petrov A. E., Sarkisian K. A., Stepakhin V. D., Shishilov O. N. / EPJ Web Conf. 2016. Vol. 149. P. 02016.
17. Akhmadullina N. S., Skvortsova N. N., Obraztsova E. A., Stepakhin V. D., Konchekov E. M., Kargin Yu. F., Shishilov O. N. / IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2017. Vol. 941. P. 012034.
18. Akhmadullina S., Skvortsova N. N., Obraztsova E. A., Stepakhin V. D., Konchekov E. M., Letunov A. A., Konovalov A. A., Kargin Yu. F., Shishilov O. N. / Chemical Physics. 2019. Vol. 516. P. 63–70.
19. Skvortsova N. N., Shishilov O. N., Akhmadullina N. S., Konchekov E. M., Letunov A. A., Malakhov D. V., Obraztsova E. A., Stepakhin V. D. / Ceramics International. 2021. Vol. 47. P. 3978–3987.
20. Batanov G. M., Borzosekov V. D., Golberg D., Iskhakova L. D., Kolik L. V., Konchekov E. M., Kharchev N. K., Letunov A. A., Malakhov D. V., Milovich F. O., Obraztsova E. A., Petrov A. E., Ryabikina I. G., Sarkisian K. A., Stepakhin V. D., Skvortsova N. N. / Journal of Nanophotonics. 2016. Vol. 10(1). P. 012520-10.
21. Kharchev N. K., Batanov G. M., Kolik L. V., Malakhov D. V., Petrov A. Y., Sarkisian K. A., Skvortsova N. N., Stepakhin V. D., Belousov V. I., Malygin S. A., Tai Y. M. / Rev. Scientific Instruments. 2013. Vol. 84. P. 013507.
22. Batanov G. M., Belousov V. I., Bondar Y. F., Borzosekov V. D., Grebenshchikov S. E., Grischina I. F., Kharchev N. K., Kholnov Yu. V., Kolik L. V., Konchekov E. M., Malakhov D. V., Matveev N. V., Meshcheryakov A. I., Petrov A. E., Sarkisian K. A., Skvortsova N. N., Stepakhin V. D., Tai E. M., Vasilkov D. G., Voronov G. S., Prokhorov A. M. / Plasma Phys. Rep. 2013. Vol. 39. P. 1088–1095.
23. Артемьев К. В., Батанов Г. М., Бережецкая Н. К., Борзосеков В. Д., Колик Л. В., Кончечков Е. М., Косский И. А., Малахов Д. В., Петров А. Е., Сарксян К. А., Степахин В. Д., Харчев Н. К. / Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. Вып. 3–4. С. 223–226.
24. Артемьев К. В., Батанов Г. М., Бережецкая Н. К., Борзосеков В. Д., Колик Л. В., Кончечков Е. М., Косский И. А., Малахов Д. В., Петров А. Е., Сарксян К. А., Степахин В. Д., Харчев Н. К. / Физика плазмы. 2020. Т. 46. № 9. С. 838–857.
doi: 10.31857/S0367292120090012
25. Батанов Г. М., Бережецкая Н. К., Борзосеков В. Д., Колик Л. В., Кончечков Е. М., Летунов А. А., Малахов Д. В., Петров А. Е., Сарксян К. А., Скворцова Н. Н., Степахин В. Д., Харчев Н. К. / Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. Вып. 5. С. 564–570.
26. Hermann J., Perrone A., Dutouquet C. / J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. Vol. 34. P. 153–164.
27. Akhmadullina N. S., Borzosekov V. D., Skvortsova N. N., Stepakhin V. D., Gusein-Zade N. G., Malakhov D. V., Knyazev A. V., Gayanova T. E., Kozak A. K., Sokolov A. S., Sarkisian K. A., Ishchenko A. V., Weinstein I. A., Grokhovsky V. I., Shishilov O. N. / Fusion Science and Technology. American Nuclear Society. 2023. <https://doi.org/10.1080/15361055.2023.2250669>
28. Voronova E. V., Knyazev A. V., Letunov A. A., Logvinenko V. P., Skvortsova N. N., Stepakhin V. D. / Physics of Atomic Nuclei. 2021. Vol. 84. № 10. P. 1761–1764.
doi: 10.1134/S1063778821090374

PACS: 52.77.-j, 82.33.Xj, 52.70.-j, 84.40.lk

The plasma gas – kinetic temperature in the synthesis of titanium dioxide microparticles with deposited copper nanoparticles

V. P. Logvinenko, I. Yu. Vafin, A. A. Letunov, A. V. Knyazev, E. V. Voronov, N. N. Skvortsova, V. D. Borzosekov, A. S. Sokolov, V. D. Stepakhin, I. R. Nugaev, A. K. Kozak and E. A. Obraztsova

Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
38 Vavilov st., Moscow, 119991, Russia
E-mail: ildar@fpl.gpi.ru

Received 12.04.2024; revised 2.05.2024; accepted 8.05.2024

The plasma gas kinetic temperature in the reaction of synthesis of titanium dioxide (TiO₂) microparticles with nanoparticles of copper (Cu) deposited on them was estimated from the radiation of a titanium oxide (TiO) molecule. The synthesis reactions were initiated by microwave radiation of a powerful gyrotron in a mixture of titanium dioxide and copper powders. As a result, materials were obtained that include micro-sized particles of titanium diox-

ide of rounded shape ranging in size from 10 microns to 200 microns with nano-particles of copper deposited on their surface. The concentration of copper in the powder mixtures varied from 0.1 % to 20 % by weight. The microwave breakdown in the mixtures was provided by the use of a steel initiator. The gas kinetic temperature was estimated from the radiation spectrum of the TiO molecule γ -system in the range from 700 nm to 720 nm. The bands in this range are caused by electronic transitions between the $A^3\Phi-X^3\Delta$ molecular states. It is shown that the synthesis is carried out at the same gas kinetic temperatures of 5500 ± 500 K, which do not depend on the copper content in the powder mixture.

Keywords: plasma, plasma chemistry, molecular spectroscopy, gyrotron, microwave discharge, plasma temperature, synthesis of micro- and nanomaterials.

REFERENCES

- Guseyn-zadeh N. G., Skvortsova N. N., Stepakhin V. D., Borzosekov V. D., Malakhov D. V., Konchekov E. M., Akhmadullina N. S., Shishilov O. N. and Flid V. R. Method of applying metal nanoparticles to the surface of ceramic carriers using microwave discharge. Patent for invention № 2772704 (RF). 2022.
- Akhmadullina N. S., Skvortsova N. N., Shishilov O. N., Guseyn-zadeh N. G., Obratsova E. A., Borzosekov V. D., Konchekov E. M., Malakhov D. V., Stepakhin V. S. and Schwartz A. L. IV Russian Congress on catalysis "ROSKATALYSIS". September 20–25 2021. Kazan [in Russian].
- Akhmadullina N. S., Batanov G. M., Borzosekov V. D., Voronova E. V., Guseyn-zadeh N. G., Zakletsky Z. A., Kachmar V. V., Knyazev A. V., Kozak A. K., Kolik L. V., Konchekov E. M., Letunov A. A., Logvinenko V. P., Malakhov D. V., Moshkina K. G., Obratsova E. A., Petrov A. E., Skvortsova N. N., Sokolov A. S., Stepakhin V. D., Kharchev N. K. and Shishilov O. N. Collection of abstracts of the XLIX International (Zvenigorod) Conference on Plasma Physics and TNF, March 14–18, 2022, ICPAF-2022. doi: 10.34854/ICPAF.2022.49.1.149 [in Russian].
- Romanovsky B. V., Fundamentals of Catalysis, Moscow, Binom. Knowledge Laboratory, 2020 [in Russian].
- Krylov O. V., Heterogeneous catalysis, Moscow, ICC "Akademkniga", 2004 [in Russian].
- Baoquan Jia, Yan Mei, Li Cheng, Jinping Zhou and Lina Zhang, ACS Appl. Mater. Interfaces **4**, 2897–2902 (2012).
- Gan Lin Hwang, Kuo Chu Hwang, Yeong-Tarn Shieh and Su-Jien Lin, Chem. Mater. **15**, 1353–1357 (2003).
- Grigoryan R. R., Arsentiev S. D. and Tavadian L. A., Chemical Journal of Armenia 1–9 (December 2022) [in Russian].
- Eichner Fabian, Turan Emre, Sauer Jörg, Bender Michael and Behrens Silke, Catal. Sci. Technol. **13**, 2349–2359 (2023).
- Wachs Israel E. and Madix Robert J., Journal of Catalysis **53**, 208–227 (1978).
- Svintsitskiy D. A., Kardash T. Yu., Stonkus O. A., Slavinskaya E., Stadnichenko A. I., Koscheev S. V., Chupakhin A. P. and Boronin A. I., J. Phys. Chem. C **117**, 14588–14599 (2013).
- Roiaz M., Falivene L., Rameshan C., Cavallo L., Kozlov S. M. and Rupprechter G., J. Phys. Chem. C **123**, 8112–8121 (2019).
- Caldas P. C. P., Gallo J. M. R., Lopez-Castillo A., Zanchet D. and Bueno J. M. C., ACS Catal. **7**, 2419–2424 (2017).
- Xiaolin Lan, Zhengkang Duan, Yongsheng Wang and Jinxia Xu, Neftehimiya **59** (6), № 1, 609–617 (2019) [in Russian].
- Gusev A. I., Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology, Moscow, Fizmatlit, 2005 [in Russian].
- Skvortsova N. N., Akhmadullina N. S., Batanov G. M., Borzosekov V. D., Kolik L. V., Konchekov E. M., Kharchev N. K., Letunov A. A., Malakhov D. V., Obratsova E. A., Petrov A. E., Sarkisian K. A., Stepakhin V. D. and Shishilov O. N., EPJ Web Conf. **149**, 02016 (2016).
- Akhmadullina N. S., Skvortsova N. N., Obratsova E. A., Stepakhin V. D., Konchekov E. M., Kargin Yu. F. and Shishilov O. N., IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series **941**, 012034 (2017).
- Akhmadullina S., Skvortsova N. N., Obratsova E. A., Stepakhin V. D., Konchekov E. M., Letunov A. A., Kononov A. A., Kargin Yu. F. and Shishilov O. N., Chemical Physics **516**, 63–70 (2019).
- Skvortsova N. N., Shishilov O. N., Akhmadullina N. S., Konchekov E. M., Letunov A. A., Malakhov D. V., Obratsova E. A. and Stepakhin V. D., Ceramics International **47**, 3978–3987 (2021).
- Batanov G. M., Borzosekov V. D., Golberg D., Iskhakova L. D., Kolik L. V., Konchekov E. M., Kharchev N. K., Letunov A. A., Malakhov D. V., Milovich F. O., Obratsova E. A., Petrov A. E., Ryabikina I. G., Sarkisian K. A., Stepakhin V. D. and Skvortsova N. N., Journal of Nanophotonics **10** (1), 012520-10 (2016).
- Kharchev N. K., Batanov G. M., Kolik L. V., Malakhov D. V., Petrov A. Y., Sarkisyan K. A., Skvortsova N. N., Stepakhin V. D., Belousov V. I., Malygin S. A. and Tai Y. M., Rev. Scientific Instruments **84**, 013507 (2013).
- Batanov G. M., Belousov V. I., Bondar Y. F., Borzosekov V. D., Grebenshchikov S. E., Grischina I. F., Kharchev N. K., Kholnov Yu. V., Kolik L. V., Konche-

kov E. M., Malakhov D. V., Matveev N. V., Meshcheryakov A. I., Petrov A. E., Sarksyian K. A., Skvortsova N. N., Stepakhin V. D., Tai E. M., Vasilkov D. G., Voronov G. S. and Prokhorov A. M., *Plasma Phys. Rep.* **39**, 1088–1095 (2013).

23. Artemyev K. V., Batanov G. M., Berezhetskaya N. K., Borzosekov V. D., Kolik L. V., Konchekov E. M., Kossyi I. A., Malakhov D. V., Petrov A. E., Sarksyian K. A., Stepakhin V. D., Kharchev N. K., *Pis'ma v ZhETF* **107** (3–4), 223–226 (2018) [in Russian].

24. Artemyev K. V., Batanov G. M., Berezhetskaya N. K., Borzosekov V. D., Kolik L. V., Konchakov E. M., Kossyi I. A., Malakhov D. V., Petrov A. E., Sarksyian K. A., Stepakhin V. D. and Kharchev N. K., *Plasma Physics* **46** (9), 838–857 (2020) [in Russian].

doi: 10.31857/S0367292120090012

25. Batanov G. M., Berezhetskaya N. K., Borzosekov V. D., Kolik L. V., Konchekov E. M., Letunov A. A.,

Malakhov D. V., Petrov A. E., Sarksyian K. A., Skvortsova N. N., Stepakhin V. D. and Kharchev N. K., *Usp. Prikl. Fiz. (Advances in Applied Physics)* **1** (5), 564–570 (2013) [in Russian].

26. Hermann J., Perrone A. and Dutouquet C., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 153–164 (2001).

27. Akhmadullina N. S., Borzosekov V. D., Skvortsova N. N., Stepakhin V. D., Gusein-Zade N. G., Malakhov D. V., Knyazev A. V., Gayanova T. E., Kozak A. K., Sokolov A. S., Sarksyian K. A., Ishchenko A. V., Weinstein I. A., Grokhovsky V. I. and Shishilov O. N., *Fusion Science and Technology. American Nuclear Society* (2023). <https://doi.org/10.1080/15361055.2023.2250669>

28. Voronova E. V., Knyazev A. V., Letunov A. A., Logvinenko V. P., Skvortsova N. N. and Stepakhin V. D., *Physics of Atomic Nuclei* **84** (10), 1761–1764 (2021).

doi: 10.1134/S1063778821090374