

4. Вагин Н.С. Разработка герметичных волновых зубчатых передач для СВВ оборудования, дисс. к.т.н. М. – 1984г. 216 с.

Исследование электро-импульсного метода синтеза нанокластеров металлов и осаждения их на поверхность пористых материалов методом электрофореза

В.В. Слепцов, В.И. Бердник, А.В. Савкин, А.В. Иванов, Д.Ю. Кукушкин, А.О. Дителева
Москва, ФГБОУВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Волоколамское шоссе, д. 4
E-mail: anna.diteleva@mail.ru или skyline34@nxt.ru

21.

В данной работе представлены результаты экспериментов, направленных на исследование условий формирования наночастиц серебра в водных растворах. С этой целью разработана электродная система с вращающимися электродами и межэлектродным расстоянием ~ 100 мкм. На электроды подаются импульсы высокого напряжения наносекундной длительности и генерируются наночастицы металлов при пробое между электродами в дистиллированной воде.

Investigation of electro-impulse method of metal nanoclusters synthesis and their deposition on the surface of porous materials by electrophoresis. V.V.Sleptsov, V.I.Berdnik, A.V.Savkin, A.V.Ivanov, D.Yu.Kukushkin, A.O.Ditleva. This paper presents the results of experiments aimed at studying the conditions for the formation of silver nanoparticles in aqueous solutions. For this purpose, an electrode system featuring rotating electrodes and an interelectrode distance of ~100 μm has been developed. High-voltage nanosecond pulses are applied to the electrodes and metal nanoparticles are generated during the breakdown between electrodes in distilled water.

Наноматериалы и нанотехнологии являются передовым направлением современной науки и техники. Их развитие затрагивает практически все направления человеческой деятельности. Постоянно возрастает интерес к новым направлениям в области получения объектов нанометрового размера (наночастиц, нанопорошков) и к применению их в практике. Размеры наночастиц, как правило, не превышают 100 нм. Они обладают существенно новыми функциональными свойствами. Перспективно применение в медицине, в частности в виде водных растворов наночастиц серебра. Их можно получать как химическим, механическим, так и физическим способом [1-5]. Методы получения таких материалов достаточно хорошо развиты. Одним из направлений развития являются синтез наночастиц. Однако при синтезе наночастиц возникают ограничения, не позволяющие использовать их по тем или иным причинам в ряде областей. В частности для медицины, к таким ограничениям можно отнести недостаточную чистоту получаемого продукта и достаточно большой разброс частиц по размерам. Среди задач современной нанотехнологии на первый план выходит разработка методов повышения однородности синтезируемых наноструктур [1]. Поэтому разработка нового метода диспергирования металлов является актуальной.

В работах [6] рассмотрены явления пробоя между электродами при напряжении на них существенно выше напряжения пробоя по постоянному току. Показано, что при подаче на электроды импульсов напряжения с временем нарастания ~ 10-9с искажение поля на микроостриях достигает 10-1000 раз, происходит резкий нагрев микроострий токами автоэмиссии и последующее их испарение взрывного характера [8]. В данной работе разработана установка, в которой применена электродная система с вращающимися серебряными электродами с

межэлектродным расстоянием ~ 100 мкм. Наночастицы серебра формируются при пробое электродной системы наносекундными импульсами напряжения в дистиллированной воде.

Экспериментальная часть

В экспериментах для формирования напряжения с наносекундным временем нарастания и генерирования наночастиц серебра в водных растворах применена схема (рис. 1) на базе специально сконструированного неуправляемого воздушного разрядника Р с плоскими электродами и межэлектродным расстоянием $d \approx 1$ мм и разрядной камеры КР с вращающимися серебряными электродами и межэлектродным расстоянием ~ 100 мкм.

В разрядную камеру КР в виде резервуара из изолирующего материала, в котором циркулирует дистиллированная вода, помещены вращающиеся серебряные электроды. В качестве балластного резистора $R_1 \approx 40$ кОм применен резистор типа КЭВ 50. Номинал высоковольтного конденсатора типа КВИ 3 составляет $C = 1000$ пФ. Величина измерительного резистора типа ТВО составляет $R_2 = 0.08$ Ом $\pm 5\%$. Он составлен из 12 безиндуктивных резисторов $R \approx 1$ Ом типа ТВО 2, спаянных параллельно.

Экспериментально исследовались конструкции с электродами трех типов, представленные на рис. 2.

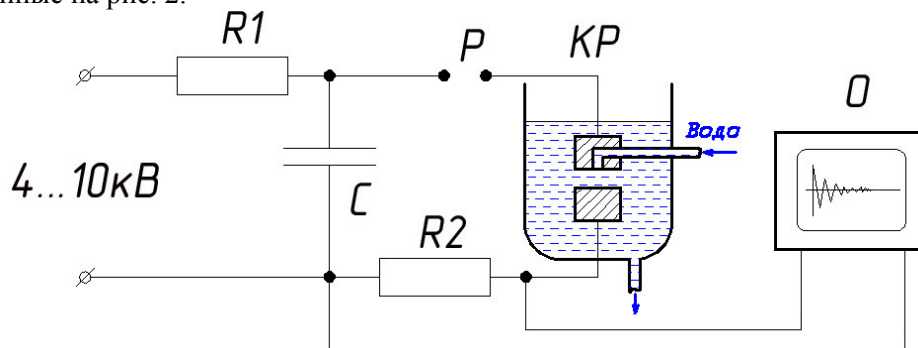
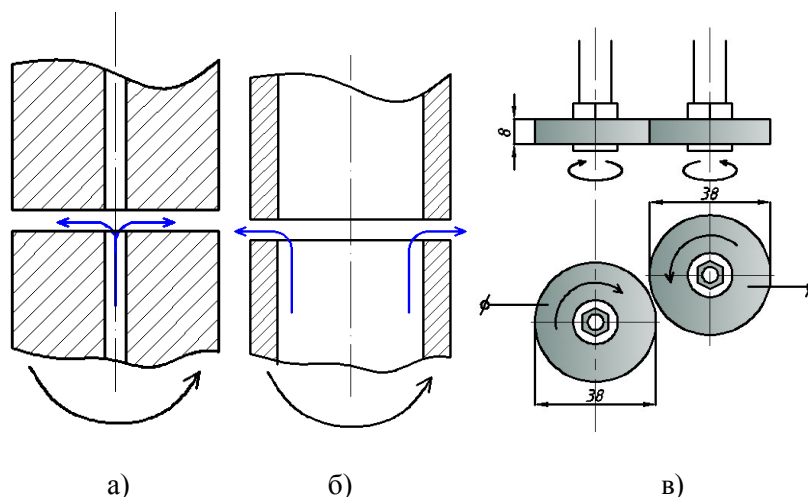


Рис. 1. Структурная схема генерирования наночастиц металла при пробое в дистиллированной воде.

R_1 – балластный резистор, C – высоковольтный конденсатор, P – воздушный разрядник, KP – разрядная камера, R_2 – измерительный резистор, O – осциллограф.



а) – цилиндрические, б) – трубчатые, в) – дисковые.
Рис. 2. Конструкции с электродами трех типов.

При подаче переменного напряжения $U = 4-6$ кВ с частотой 50 Гц от трансформатора типа F.A.R.T. 10000 V 45 mA срабатывает воздушный разрядник Р и на электродную систему разрядной камеры КР подается напряжение с наносекундным временем нарастания.

Наночастицы серебра формируются при пробое электродной системы с перенапряжением. Ток разряда и напряжение при пробое воздушного разрядника регистрируются осциллографом O. При измерениях использовался осциллограф типа TDS2014C и стандартный делитель напряжения типа P6015A. Полоса пропускания осциллографа составляет 100 МГц.

Частота срабатываний определяется величиной балластного резистора $R1 \approx 40$ кОм и составляет $f \approx 1/3RC$. Характерная осциллограмма напряжения на конденсаторе С при пробое воздушного разрядника представлена на рис. 3.

Из осциллограммы (рис. 3) видно, что на каждой полувольте переменного напряжения от трансформатора (положительной и отрицательной полярности) воздушный разрядник пробивается примерно 25 раз и конденсатор С циклически перезаряжается до $U_{пр} = 4-6$ кВ. Воздушный разрядник имеет разброс напряжения пробоя $U_{пр}$ в указанных пределах [7]. Частота срабатывания разрядника составляет $f \approx 2 \times 100 = 2$ кГц. Вследствие срабатывания воздушного разрядника формируется импульс напряжения [8] с временем нарастания ≈ 10 нс, который подается на вращающиеся серебряные электроды разрядной камеры КР [7]. Осциллограмма импульса представлена рис. 4.

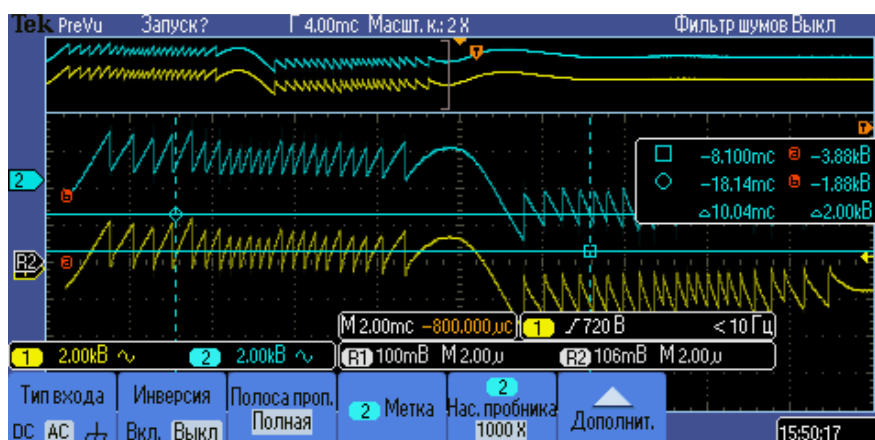


Рис. 3. Характерная осциллограмма напряжения на конденсаторе С при пробое воздушного разрядника.

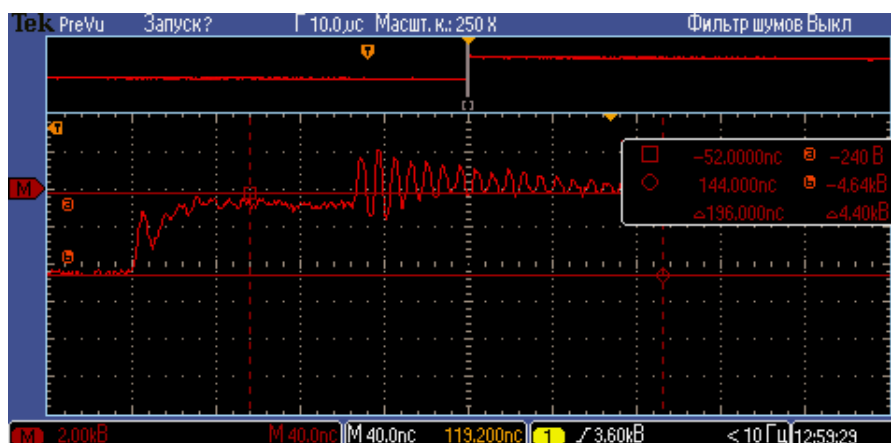


Рис. 4. Осциллограмма импульса напряжения, формируемого при срабатывании воздушного разрядника.

Из осциллограммы (рис. 4) видно, что амплитуда импульса $U_i \approx 4,6$ кВ. Спустя время запаздывания $t_z \approx 100$ нс возникают затухающие колебания из-за пробоя между электродами разрядной камеры КР.

Осциллограмма импульса напряжения UR2, зарегистрированного на измерительном резисторе R2 при пробое между вращающимися серебряными электродами разрядной камеры КР, представлена на рис. 5.

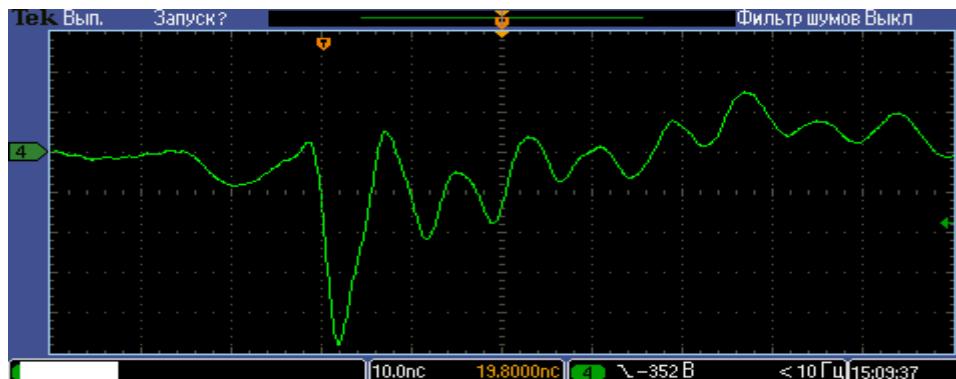


Рис. 5. Осциллограмма импульса напряжения U_{R2} , зарегистрированного на измерительном резисторе R_2 при пробое между электродами разрядной камеры КР.

Форма осциллограммы (рисунок 5) повторяет форму тока $I_{пр} = U_{R2} / R_2$ при пробое между электродами разрядной камеры, так как измерительный резистор R_2 , включенный последовательно, представляет собой чисто активное сопротивление. Из осциллограммы следует, что частота затухающих колебаний тока $f_3 \approx 125$ МГц. Оценка [9] индуктивности разрядного контура L проводилась согласно выражению (1):

$$L = \frac{1}{4\pi^2 f^2 C} \quad (1)$$

Величина индуктивности $L \approx 1,6$ нГн. Расчет сопротивления разрядного контура R_k проводился согласно выражению (2):

$$R_k = \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (2)$$

Величина сопротивления разрядного контура составляет $R_k \approx 1,3$ Ом

Анализируя осциллограммы (рисунки 4, 5) можно сделать следующие выводы:

1. Ток при пробое между электродами разрядной камеры представляет собой затухающие колебания с частотой $f_3 \approx 125$ МГц;
2. Амплитуда тока $I_{пр} \leq 1,6$ кА;
3. Время запаздывания пробоя между электродами разрядной камеры относительно пробоя воздушного разрядника $T_{зап} \leq 100$ нс;
4. Погрешность оценки $I_{пр}$ не превышает 20 %, с учетом того что измерительный резистор R_2 составляет не более 10 % от сопротивления разрядного контура $R_k \approx 1,3$ Ом

В результате пробоя между вращающимися серебряными электродами разрядной камеры КР формируются коллоидные растворы наночастиц серебра. Полученные растворы исследовались с помощью методов электронной микроскопии [10, 11]. Исследование размеров частиц проводилось на сканирующем туннельном микроскопе СТМ НТК «УМКА».

Характеристики туннельного микроскопа НТК «Умка»:

Поле сканирования (мкм).....	5x5
Разрешение в плоскости образца (нм) не хуже.....	0.02
Разрешение по вертикали (нм) не хуже.....	0.01
Ток сканирования (пА).....	20 — 5000
Напряжение на зазоре (В).....	+/-0.01—2,5
Размер образца (мм).....	8x8x0.52
с атомарным разрешением (3*3 нм) не более.....	2 сек

Результаты анализа распределения частиц по размерам в коллоидном растворе представлены на рис. 6.

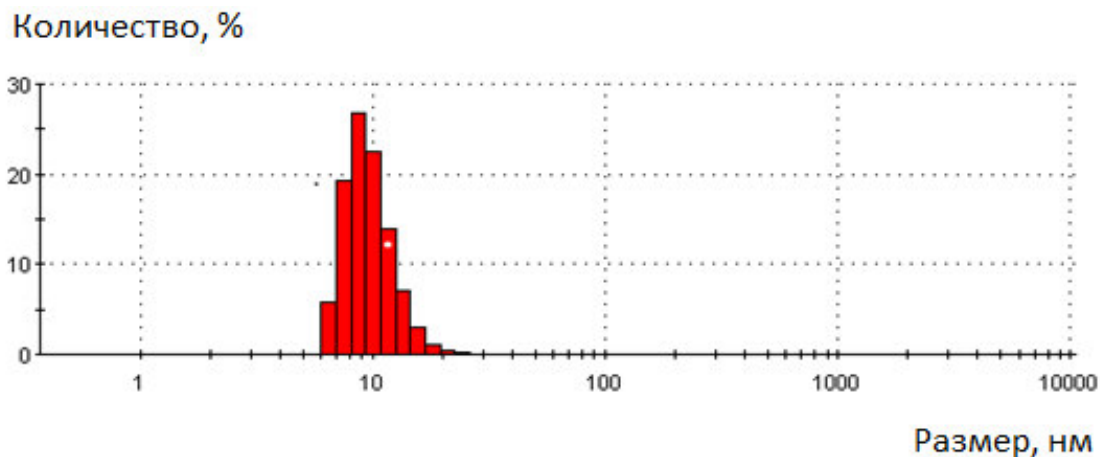


Рис. 6. Результаты анализа распределения частиц по размерам в коллоидном растворе.

Были исследованы спектры растворов серебра при различных концентрациях от 5 мг/л до 150 мг/л. При исследованиях использовался спектрофотометр WTWpHotoLab 6600, UV-VIS. На графике (рис. 7) видно, что практически пропорционально росту концентрации растет интенсивность поглощения в области 380÷390 нм.

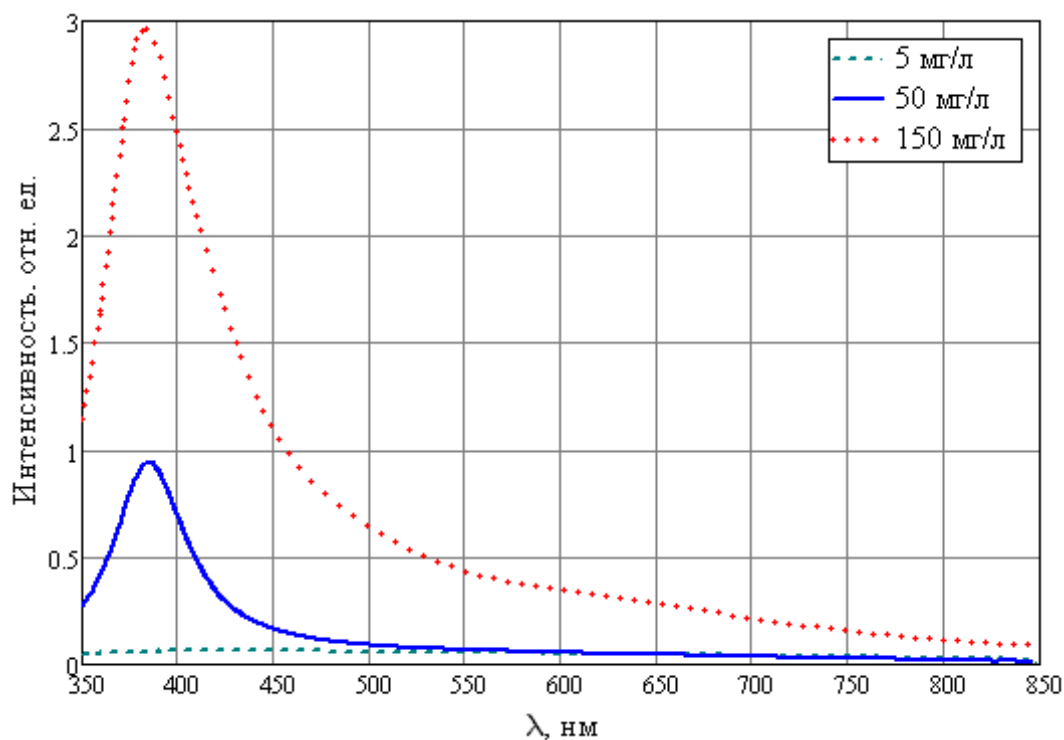


Рис. 7. Спектры растворов серебра при различных значениях концентрации растворов.

Анализ графиков (рисунки 6,7) показывает, что характерные размеры частиц серебра в исследованных коллоидных растворах не превышают 20-25 нм. Максимум излучения 390 нм, полуширина спектров на уровне 0,5 ÷ 50 нм.

В исследованиях, использовалась серийная углеродная ткань бусофит Т-40 и схожие углеродные материалы Бусофит Т-1, Бусофит - Т, Бусофит - ТМ-4. На нити бусофита осуществлялось нанесение нанокластеров никеля и серебра из гидрозоля. При таком режиме

синтеза были получены коллоидные растворы серебра и никеля, в которых исходные размеры нанокластеров составляли 25-40 нм и 2-10 нм соответственно.

Металлизации бусофитананокластерами металлов методом электрофореза проводилась в реакторе, в котором углеродная высокопористая ткань типа «Бусофит» помещалась между электродами, после чего реактор заполнялся коллоидным раствором с нанокластерами серебра или никеля и подключался к источнику питания переменного тока напряжением 40 В. Коллоидные частицы имеют заряд, поэтому они могут двигаться в электрическом поле. Достигая электрода, частицы теряют заряд и слипаются — коллоидный раствор коагулирует на поверхности материала. На рис. 8 представлены снимки металлизированных волокон бусофита, полученные с помощью электронно-лучевого микроскопа. Как видно, никель осаждается на бусофит тонким слоем, а серебро на поверхности бусофита формируется в виде крупных наночастиц и кристаллитов, развивая поверхность волокна. Эксперимент по осаждению серебра на предварительно металлизированные никелем волокна бусофита также не позволил получить единый слой серебра, которое осаждалось на подслое никеля так же как и на исходный бусофит. По-видимому, такой результат металлизации связан с исходным размером нанокластеров металлов, тонкопленочные покрытия получают из нанокластеров с размерами 2-10 нм, а наночастицы и кристаллиты формируются из нанокластеров более крупной фракции.

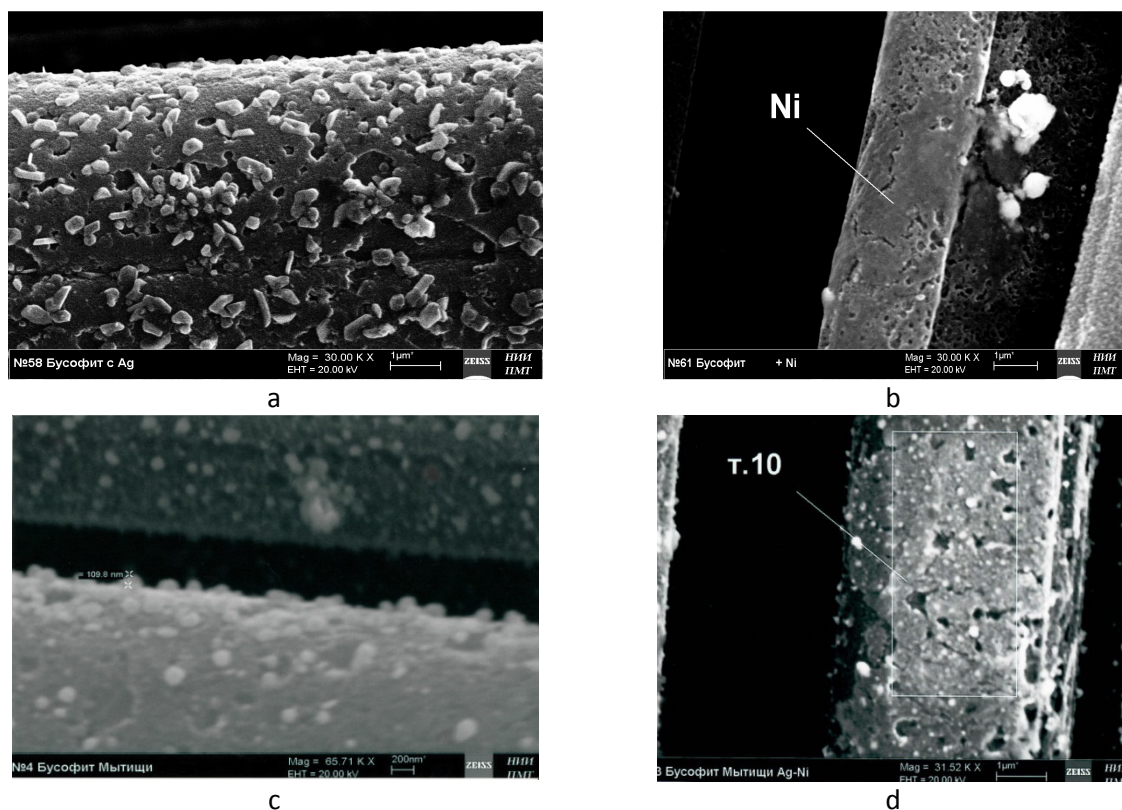


Рис. 8. Нить бусофита металлизированная серебром (а), никелем (b), серебром по никелю (с, d).

3. Выводы

Показана возможность металлизации пористых материалов нанокластерами металлов методом электрофореза без снижения их исходной пористости. Такая обработка даёт возможность формирования покрытия на всей поверхности высокопористого материала, что снижает электрическое сопротивление и стабилизирует параметры электродного материала.

Благодарности

Работа выполняется при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Соглашение о предоставлении субсидий № 14.577.21.0275 от 26.09.2017. Уникальный идентификатор RFMEFI57717X0275.

Литература

1. Ремпель А. А., Валеева А. А. Материалы и методы нанотехнологий: учеб. пособие — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 136с.
2. Борисенко В.Е., Воробьева А.И., Уткина Е.А. Нанозлектроника: учебное пособие — М.: БИНОМ, 2011.
3. Фостер Л. Нанотехнологии, наука, инновации и возможности— М.:Техносфера, 2008. — 352 с.
4. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. с.134.
5. Сергеев Г.Б. Нанохимия— 2-е изд. — М.: МГУ, 2007. — 148с.
6. Месяц Г.А. Импульсная энергетика и электроника —М.: Наука, 2004. —704 с.
7. Киселев Ю. В., Черепанов В. П. Искровые разрядники. М., 1976.
8. Месяц Г.А. Генерирование мощных наносекундных импульсов М.: Советское радио, 1974. — 256 с.
9. Атабеков Г.И. Теоретические основы электротехники. Линейные электрические цепи. – М.: Лань, 2009.
10. Крушенко Г.Г., Решетникова С.Н. Проблемы определения размеров наночастиц // Технологические процессы и материалы. Вестник СибГАУ 2011. №2. С. 167-170 .
11. Власова А. И., Елсуков К. А., Косолапов И. А. Электронная микроскопия : учеб. пособие – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – 168 с. : ил. (Библиотека «Наноинженерия» : в 17 кн. Кн. 11).