СЕКЦИЯ З НАНОТЕХНОЛОГИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ

ВАКУУМ КАК КОНТИНУАЛЬНАЯ СРЕДА, ФОРМИРУЮЩАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ЭНЕРГИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

VACUUM AS A CONTINUUM MEDIUM FORMING ENERGY INHOMOGENEITIES WITH HIGH ENERGY DENSITY IN THE LIQUID PHASE

В.В.Слепцов (ORCID: 0000-0002-1171-336Х), А.О.Дителева (ORCID: 0000-0002-0819-6517) / <u>anna.diteleva@mail.ru</u>, Д.Ю.Кукушкин, Р.А.Цырков, Е.О.Дителева

V.V.Sleptsov, A.O.Diteleva, D.Y.Kukushkin, R.A.Tsyrkov, E.O.Diteleva

МАИ (НИУ), г.Москва

В статье изучается метод формирования наночастиц металлов в локализованном объеме с высокой плотностью энергии за счёт протекания импульсного электрического разряда и эффекта кавитации. Рассмотрен механизм формирования энергетических неоднородностей, который обеспечивает генерацию наночастиц с высокой удельной энергоёмкостью. Показана практическая реализация метода и перспектива дальнейшего развития.

Ключевые слова: энергетические неоднородности, наночастицы металлов, генерация наночастиц, электроимпульсная технология, позиционирование наночастиц, углеродная матрица

The article studies the method of formation of metal nanoparticles in a localized volume with a high energy density due to the flow of a pulsed electric discharge and the effect of cavitation. The mechanism of formation of energy inhomogeneities, which provides the generation of nanoparticles with high specific energy intensity, is considered. The practical implementation of the method and the prospect of further development are shown.

Keywords: energy inhomogeneities, metal nanoparticles, generation of nanoparticles, electric pulse technology, positioning of nanoparticles, carbon matrix

введение

Целью работы является создание реактора, в котором протекают процессы с высокой энерго насыщенностью.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1.Сформировать теоретические положения, на основе которых можно определить направление поиска.

2. Рассмотреть механизмы подвода энергии к системе и результаты её воздействия.

3. Оценить практическую реализацию в настоящее время и в перспективе

Теоретические положения, на основе которых можно определить направление поиска

Теоретической базой, используемой для создания локализованных, энергоёмких объёмов, являются последние достижения науки о свойствах динамических неоднородностях. Динамическая неоднородность представляет собой локальный объем на поверхности или внутри среды с отличными от ее окружения свойствами, которая не

имеет внутри себя статических неоднородностей и генерируется в результате определенных физико-химических процессов. Динамическая неоднородность может быть локализирована или может перемещаться по рабочему объему континуальной среды в результате взаимодействия с различными физическими полями или динамическими неоднородностями такой же или другой физической природы. В результате в локализованный объём закачивается энергия, которая существенно превышает энергию окружающей среды. Важным элементом такой энергетической однородностью является возможность её существования в определенный промежуток времени. Континуальная среда является вторым элементом модели. Вообще говоря, она может иметь любое агрегатное состояние. В данной работе в качестве континуальной среды используется дистиллированная вода, в которой на начальном этапе процесса формируется вакуумный пузырёк размером 100 мкм. Третьим элементом модели является генератор энергии, формирующий в континуальной среде динамические неоднородности. Рассмотрим ситуацию, когда материал находится под воздействием электрической энергии и вещества и переходит в состояние, далекое от термодинамического равновесия, в так называемый нелинейный режим. В нелинейном режиме термодинамические потоки Ја не являются больше линейными функциями термодинамических сил F_a. В результате состояния, далекие от равновесия, могут терять свою устойчивость и переходить к одному из возможных новых состояний [1]. В связи с тем, что базовым явлением, возникающим на нано размерном уровне, является нарушение электро нейтральности, то в первую очередь нас будут интересовать влияние электрического поля на соответствую континуальную среду и механизм диссипации электрической энергии при их взаимолействии.

Механизмы подвода энергии к системе и результаты её воздействия.

Принцип действия установки для генерации наночастиц металлов за счёт формирования напряжения с наносекундным временем нарастания в разрядном промежутке, расположенном в дистиллированной воде показан на рис. 1. В данной конструкции используется схема на базе специально сконструированного неуправляемого воздушного разрядника Р с плоскими электродами и межэлектродным расстоянием d≈1мм и разрядной камеры КР с вращающимися электродами с межэлектродным расстоянием ~100 мкм.



Рис. 1. Принципиальная электрическая схема установки генерирования наночастиц металла при пробое в дистиллированной воде.

Где: С - высоковольтный конденсатор 15 кВ; Р - разрядник воздушный (высоковольтный коммутатор); О - осциллограф; КР - камера разрядная; R2 - измерительный резистор; R1 - балластный резистор. Высоковольтный блок питания Sh-0105 обеспечивает требуемый для работы реактора диапазон напряжений 4÷10 кВ. При достижении заданного на высоковольтном коммутаторе Р пробивного напряжения, через электродную систему, помещенную в рабочую жидкость, возникает искровой разряд, вызывая их эрозию. Емкость конденсатора С подбирается в зависимости от конструкции электродов и

требуемого режима работы реактора. Напряжение пробоя определяется зазором между рабочими электродами и регулировкой воздушного разрядника Р. На рис. 2 показана схема формирования динамической неоднородности в виде парогазового пузырька в котором зажигается импульсный разряд в межэлектродном промежутке 1-2.

Формирование динамической неоднородности происходит в три этапа, каждый из которых сопровождается фазовым переходом. На первом этапе происходит пробой межэлектродного пространства и формируется вакуумный объем, который заполняется парогазовой средой. Происходит первый фазовый переход. Затем, в результате роста в пузырьке давления, зажигается импульсный газовый разряд, что приводит к генерации наночастиц метала. Второй фазовый переход. В результате возникает локализованный объём, в котором энергия в разряде достигает величины до 10⁶К [2,3].



Рис. 2. Принципиальная схема формирования динамической неоднородности 1,2 – электроды, 3 – расплавленный металл электродов, 4 – пары жидкости и металла, 5 – направление распространения ударной волны, 6 – наночастицы металла, 7 – микрочастицы металла.

Рост энергии в пузырьке приводит к его схлопыванию и наночастицы металла переходят из среды с высокой энергией (10⁶) в воду при комнатной температуре, что приводит к их закаливанию. При схлопывании пузырька возникает кавитация, которая обеспечивает рост кинетической энергии наночастиц [4].

Импульсный электрический разряд происходит в единичном газовом пузырьке, который возникает в межэлектродном промежутке при прохождении электрического тока между электродами. Возникает импульсный разряд в момент формирования газового пузырька, а заканчивается в момент его схлопывания. В связи с этим, миллисекундные импульсы, поступающие на разрядный промежуток, разбиваются на микросекундные с крутым наносекундным фронтом (рис. 3) [5].



Рис. 3. Осциллограмма импульса напряжения, формируемого при срабатывании воздушного разрядника.

Основные характеристики электрического импульса Рабочее напряжение 5÷10 кВ. Частота следования первичных импульсов 100 Гц, амплитуда импульса тока 0.5÷5 кА.

Исследования свойств наночастиц и примеры практической реализации в настоящее время и в перспективе

Химический состав полученных коллоидных растворов серебра и железа определялся методом рентгеноспектрального анализа на приборе Zeiss Evo 40. Исследования показали отсутствие сколько-нибудь существенного содержания случайных примесей в этих растворах (рис. 46) [5-7].



Рис. 4. Снимок с просвечивающего электронного микроскопа наночастиц серебра (а) и рентгеноспектральный микроанализ наночастиц серебра на кремниевой подложке (б).

Из микрофотографий следует, что частицы имеют форму, близкую к сферической. Из электронограммы, представленной на рисунке 5 (а) и (б) и её сопоставления с электронограммой массивного образца кристаллического серебра следует, что наночастицы состоят из кристаллического серебра, без заметной примеси оксидов солей. Фотографии кристаллов, образующихся на поверхности кремниевых подложек, помещенных в гидрозоль серебра, в том числе зарождающихся на границе "кремний– металл" представлены на рисунке 5 (в,г). Для этого образцы, представленные ниже, выдерживались в растворе серебра 10 часов, после чего отдавались на рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и элементный анализ (рис. 5). [5,6]



Рис. 5. а – Электронограмма исходных наночастиц серебра; б – электронограмма массивного образца кристаллического серебра; в и с – фото с электронного микроскопа монокристаллов серебра, выращенных на монокристаллическом кремнии на границе с пленкой меди.

Приведённые результаты позволяют говорить о принципиальной возможности формирования монокристаллов серебра на монокристалле кремния при комнатной температуре, что может найти применение в технологии наноэлектроники и фотоники.

Следующая технология основана на эффекте кавитации, который возникает в зоне формирования наночастиц в процессе схлопывания парогазового пузырька [8]. В результате возникает мощный электрогидравлический импульс, который обеспечивает направленное движение наночастиц, что обеспечивает создание технологии получение наночастиц и позиционирование их на поверхность твёрдого тела в едином технологическом цикле. Под воздействием акустических волн, содержащиеся в растворе наночастицы проникают в материал и закрепляются в нем за счет ударно-волновой природы кавитации. На рис. 6 (а) представлен результат нанесения островковых плёнок серебра на углеродную ткань с высоко удельной поверхностью (более 1000 м²/г). Помимо островковых плёнок серебра, тонких гладких покрытий никеля данная технология позволяет получать покрытия с высокой удельной поверхностью из наночастиц цинка, что показано на рис. 6 (б).



Рис.6. Покрытие из наночастиц серебра (а) и цинка (б) на поверхности углеродной матриц.

Исследование состава осаждаемых покрытий позволяет сделать вывод о отсутствии посторонних примесей в процессе формирования покрытия (рис. 7).



Рис.7. Рентгеноспектральный микроанализ модифицированной наночастицами серебра углеродной нити материала типа «Бусофит».

Достоинством данного метода является возможность получения особо чистых наночастиц различных металлов и позиционирование их на поверхность пористых материалов и изделий сложной конфигурации, а также резкое сокращение потерь материала, повышение скорости процесса и его автоматизация. Принципиальным достоинством рассмотренных методов нанесения тонких слоёв является возможность промышленной реализации их в виде рулонных технологий.

Следует также обратить внимание на то, реактор в котором протекает процесс генерации нано частиц появляется в момент проведения процесса и затем формируется новый. Это означает, что при проведении процесса отсутствует проблема надежности и стабильности характеристик реакционного объёма. При предварительной оценке температуры в пузырьке мы получили результат, который позволяет сделать предположение о значительной энерго насыщенности пузырька в сравнении с окружающей средой. Температур в пузырьке в начальный момент времени достигает 10^{7} К, а при долговременной работе в течении более 5 минут начинает заметно снижаться. Было предположено, что это связано с тем, что уменьшается электрическое сопротивление воды в результате насыщения ее ионами и нано частицами металла. Экспериментальная проверка этого предположения подтвердила эту гипотезу. Поэтому с целью дальнейшего роста энергоёмкости локализованной энергетической неоднородности необходимо совершенствовать оборудование с целью получения первичного электрического импульса с более высокими характеристиками.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

1. Получены принципиальные результаты исследования процесса формирования наночастиц металлов в жидкой диэлектрической фазе и осаждения их на поверхность твёрдого тела. Показано, что монокристаллы серебра из наночастиц размером 5-15 нм можно выращивать на монокристаллической поверхности кремния при комнатной температуре осаждением их раствора. Механизм формирования чётко не установлен, но можно сделать предположение, что в значительной степени это связано с большой внутренней энергией наночастиц, которые получаются при температурах выше 10⁶К и затем мгновенно попадают в жидкость при комнатной температуре.

2. Исследованы два метода позиционирования наночастиц металлов на поверхность углеродной матрицы, которая имеет удельную поверхность 1000-1200 м²/г. Показана принципиальная возможность формирования покрытий на пористых материалах, которые одновременно могут существенно увеличивать поверхность исходного материала. Принципиальным достоинством рассмотренных методов является возможность их реализации в промышленных масштабах в виде рулонных технологий.

3. Показана перспектива развития электро импульсной технологии в плане проведения высоко энергетических процессов в локализованных микрообъёмах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России соглашение № 075-15-2020-770

ЛИТЕРАТУРА

1. Щука А.А. Электроника, СПб. БХВ-Петербург, 2005

2. Месяц Г.А., Проскуровский Д.Л. Импульсный электрический разряд // Новосибирск: Наука, 1984

3. Месяц Г.А. Эктоны в вакуумном разряде: пробой искра, дуга // М. Наука, 2000

4. П.И.Мельников, В.Г.Макаренко, М.Г.Макаренко Достижение высоких температур при сжатии газового пузырька, прикладная механика и техническая физика, 2004. Т. 45, №4 стр13-25

5. Кукушкин Д.Ю. Разработка физико-технических основ электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов и сплавов в жидкой диэлектрической среде // Диссертация к.т.н. по специальности 05.27.06. МАИ, 2019

6. Криставчук О.В., Сохацкий А.С., Козловский В.И., Ской В.В., Куклин А.И., В.В. Трофимов, Слепцов В.В., Нечаев, А.Н., Апель П.Ю. Структурные характеристики и

ионный состав коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного методом электроискрового разряда в воде // Коллоидный журнал, 2021, том 83, № 4, с. 423–435.

7. Ostroukhov N.N., Tyanginskii A.Y., Sleptsov V.V., Tserulev M.V. Electric discharge technology of production and diagnosis of metallic hydrosols with nanosized particles // (2014) Inorganic Materials: Applied Research, 5 (3), pp. 284-288.

8. Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Бурте Э. П., Слепцов В. В., Горшков Н. В., Ковынева Н. Н., Викулова М. А., Никитина Н. В. Модифицированные титановые электроды для накопителей энергии // Электрохим. энергетика. 2017. Т. 17, № 4. С. 225–234.