

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

КУКУШКИН ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ОСНОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО
МЕТОДА СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ЖИДКОЙ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

Специальность: 05.27.06- «Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
профессор, д.т.н., Слепцов Владимир Владимирович

Москва - 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ЭНЕРГЕТИКЕ, МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ И БИОТЕХНОЛОГИИ	11
1.1 Наночастицы	11
1.2 Методы получения наночастиц в жидкой среде	11
1.2.1 Физические методы	12
1.2.2 Комбинированные методики получения частиц (физико-химические)	16
1.2.3 Биологические методы	18
1.2.4 Химические методы	19
1.3 Применение наночастиц и наноматериалов в электронике и биотехнологии	21
1.3.1 Проблемы защиты радиоэлектронной аппаратуры от микроорганизмов	21
1.3.2 Нанобиотехнология и наномедицина	23
1.3.3 Аккумуляторные батареи	27
1.4 Выводы и постановка задачи	28
ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ	30
2.1 Разработка экспериментальной установки для исследования электрического разряда в жидкости	30
2.1.1 Принцип действия установки	30
2.1.2 Блок питания	33
2.1.3 Электродная система	34
2.1.4 Система автоматического контроля разрядного промежутка	39
2.1.5 Система прокачки жидкости	43
2.1.6 Высоковольтный коммутатор	44
2.1.7 Система контроля технологического процесса по электрическим параметрам	46
2.2 Исследование по отработке режимов получения наночастиц токопроводящих материалов в жидких средах с заданными параметрами	48
2.3 Конструкторская реализация экспериментальной установки для генерации наночастиц в жидких средах и рекомендации для дальнейшего совершенствования	53
2.4 Методика исследования параметров разряда в жидкости	55
2.4.1 Измерения и регистрация тока высоковольтных импульсов напряжения наносекундного диапазона	55
2.4.2 Исследование структуры разрядного импульса на опытном образце	57
2.4.3 Техничко-экономические параметры	60
2.5 Выводы	63

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКИХ СРЕД, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОВОЛЬТНЫМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ.....	65
3.1. Измерение концентрационных параметров раствора.....	65
3.1.1 Метод взвешивания сухого осадка	65
3.1.2 Методы контроля концентрации коллоидного раствора	66
3.1.3 Метод измерения интенсивности опалесценции и подсчета частиц	68
3.2. Измерение размеров наночастиц и их распределения в полученных жидких средах	72
3.2.1 Исследование с помощью электронной микроскопии.....	72
3.2.2 Исследование с помощью туннельной микроскопии.....	79
3.2.3 Исследование с помощью оптических методов.....	83
3.3 Исследование спектральных характеристик растворов	88
3.3.1 Использование эффекта поверхностного плазмонного резонанса для контроля параметров коллоидного раствора серебра.....	88
3.3.2 Разработка методики экспресс контроля состояния коллоидного раствора серебра на базе измерения спектральных характеристик.....	92
3.4 Исследование агрегативной устойчивости растворов.....	94
3.5 Выводы.....	99
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ	101
4.1 Электроимпульсная технология осаждения тонких слоев металлов на сверхпористые поверхности	101
4.1.1. Обоснование выбора электродных материалов	102
4.1.2 Выбор наночастиц металлов для металлизации отдельных волокон углеродистого материала	105
4.2 Разработка наноструктурированных электродных материалов для суперконденсаторов.....	111
4.2.1 Исследование структуры покрытий при комплексном осаждении титана в вакууме, а серебра и никеля из жидкой фазы методом электрофореза.....	111
4.2.2 Влияние электрического напряжения на процесс электрофоретического осаждения наночастиц металлов	114
4.2.3 Влияние температуры на процесс электрофоретического осаждения наночастиц металлов.....	117
4.2.4 Влияние скорости потока гидрозоля на электрофоретическое осаждение наночастиц металлов	118
4.2.5 Влияние площади соприкосновения электродных материалов на электрические параметры ячейки КС	119
4.3 Исследование бактерицидных свойств наночастиц металлов.....	121

4.3.1 Исследование биологических свойств различных жидких сред, содержащих наночастицы металлов, полученные электроимпульсным методом	122
4.3.2. Исследование бактерицидной активности раствора серебра	125
4.3.3 Испытания бактерицидных свойств поверхностей, обработанных раствором серебра	131
4.4 Выводы.....	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	139
Список использованных источников.....	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Наночастицы разных материалов в настоящее время активно используют в различных областях науки и техники. Это связано с тем, что они обладают размерными и квантово-размерными свойствами существенно отличными от массивных материалов. Высокая, по сравнению с массивными материалами, энергоёмкость, не линейные оптические и электрофизические характеристики, возможность получать материалы с высоко диэлектрической проницаемостью (10^7 - 10^9), уникальная биоактивность и в ряде случаев, селективность воздействия, определяют широкий диапазон научного и практического использования в микроэлектронике и нанобиотехнологии. В работе решается задача создания физико-технических основ технологического комплекса обработки поверхности материалов наночастицами металлов, включая обработку порового пространства материалов с высокой удельной поверхностью (более $1000\text{м}^2/\text{г}$) с целью придания ей заданных электрофизических характеристик и биоцидных свойств. Решение этой задачи обеспечивает создание электродных материалов для суперконденсаторов с высокой энергоёмкостью (выше $20\text{Вт}\cdot\text{час}/\text{кг}$), а также биоцидных технологических сред для микроэлектроники и биотехнологии. Для выполнения поставленной задачи необходимо разработать метод синтеза наночастиц в жидких диэлектрических средах, которые, проникая внутрь порового пространства, обеспечивают позиционирование наночастиц металла на поверхности материала с высокой удельной поверхностью. Количество методов и технологий синтеза наночастиц металлов в последнее время резко увеличилось. Большинство методов основано на химических процессах формирования наночастиц металлов, в которых необходимо для каждого материала подбирать или разрабатывать исходные компоненты, составляющие которых, могут присутствовать в конечном продукте и существенно влиять на свойства получаемых материалов. Кроме того, химическими методами синтеза в жидкой среде сложно получать наночастицы сплавов. Поэтому актуальной и своевременной является разработка унифицированного, физического, электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов в жидкой диэлектрической среде из исходно чистого металла, исследование их свойств и возможности обработки поверхности твердого тела наночастицами металлов, включая обработку порового пространства материалов с высокой удельной поверхностью (более $1000\text{м}^2/\text{г}$).

Цель работы

Исследование и разработка электроимпульсного метода получения наночастиц металлов и сплавов (Ag, Ni, Ti, Cu-Co) в жидкой диэлектрической среде (дистиллированная вода, спирт, глицерин), создание наноматериалов и структур на их основе, исследование их свойств и возможности обработки поверхности твердого тела наночастицами металлов, включая обработку порового пространства материалов с высокой удельной поверхностью (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$).

Постановка задач:

1. Исследовать процессы импульсных микросекундных электрических разрядов с наносекундным фронтом в жидких диэлектрических средах. Определить величину разрядного промежутка, параметры электрического импульса и условия стабильного горения разряда.

2. Разработать физико-технические основы и создать электроимпульсное оборудование генерации наночастиц металлов в жидкой диэлектрической среде.

3. Определить влияние на технологический процесс и качество получаемого продукта: длительности разрядного импульса от 250 нс до 2 мкс, величины разрядного промежутка от 20 мкм до 200 мкм, амплитуды напряжения на электродах от 3кВ до 10кВ. Исследовать влияние основных технологических параметров синтеза наночастиц металлов и их окислов (Ag, Ni, Ti, Cu-Co) на распределение частиц по размеру и седиментационную устойчивость гидрозолей.

4. Изучить электрофизические и биологические свойства наночастиц серебра титана и никеля в воде и провести медико-биологические исследования для создания на их основе биоцидных технологических сред для микроэлектроники и профилактической медицины.

5. Разработать физико-технологические основы нанесения металлических покрытий в поровое пространство материалов с высокой удельной поверхностью (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) для создания электродных материалов электролитических суперконденсаторов с высокой энергоёмкостью (выше 20 (Вт*час/кг)).

Научная новизна работы:

1. Исследована динамика изменения структуры первичного электрического импульса в зависимости от изменения свойств жидкой диэлектрической среды.

Определены электрофизические характеристики импульсного разряда в разрядном промежутке в зависимости от его величины, ёмкости конденсатора в колебательном контуре и диэлектрических свойств жидкости. Показано, что первичный миллисекундный импульс с задающего конденсатора превращается в наносекундный импульс в разрядном промежутке.

2. Впервые разработаны физико-технические основы электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов в жидкой диэлектрической среде. Определено влияние длительности разрядного импульса (от 250 нс. до 2 мкс), величины разрядного промежутка от (20 мкм до 200 мкм), амплитуды напряжения на электродах от (3кВ до 10кВ) на технологический процесс и качество получаемого продукта. Разработаны базовые элементы оборудования и создана конструкция опытно-промышленной электроимпульсной установки получения наночастиц металлов в жидкой среде, которая обеспечивает высокую чистоту конечного продукта, простоту реализации и низкую себестоимость

3. Впервые созданы жидкие диэлектрические среды содержащие наночастицы металлов и сплавов с концентрацией до 150-200 мг/литр без использования ПАВ. Исследовано влияние основных технологических параметров синтеза наночастиц металлов и их окислов (Ag, Ni, Ti, Cu-Co) на распределение частиц по размеру и седиментационную устойчивость гидрозолей. Исследованы их электрофизические и биологические свойства. Показано, что наночастицы имеют положительный электрический заряд, кристаллическую структуру и обладают бактерицидными свойствами при концентрациях от 10мг/литр и выше при распределении частиц по размерам в диапазоне от 5нм и до 50нм.

4. Разработаны физико-технологические принципы лабораторной технологии модификации порового пространства углеродных материалов с удельной поверхностью более 1000 м²/г наночастицами серебра и никеля для снижения внутреннего сопротивления конденсаторных структур на двойном электрическом слое.

Практическая значимость работы:

1. Разработан электроимпульсный метод и создано опытно-промышленное оборудование формирования наночастиц металлов и их сплавов в жидкой диэлектрической среде.

2. Получены растворы различных НЧ металлов и их сплавов (Ag, Ni, Ti, Cu-Co) в жидких диэлектрических средах, обладающие высокой стабильностью, чистотой и

заданной дисперсностью. Показано, что биоцидные свойства имеют гидрозоли серебра, титана, никеля. На основе гидрозолей серебра созданы биоцидные технологические среды для микроэлектроники и профилактической медицины.

3. Разработана методика контроля растворов НЧ серебра на базе поверхностного плазмонного резонанса и сформирован измерительный комплекс для первичного исследования их свойств.

4. Оборудование и технология производства гидрозоля серебра с концентрацией 35-50 мг/литр внедрены на предприятии ООО Аргентех, г.Вологда.

5. Результаты выполненной работы используются в учебном процессе в курсе лекций «Наноматериалы и нанотехнологии в производстве изделий электронной техники».

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования динамики изменения структуры первичного электрического импульса в зависимости от изменения свойств жидкой диэлектрической среды. Показано что первичный миллисекундный импульс с задающего конденсатора превращается в наносекундный импульс в разрядном промежутке. Разработанные физико-технические основы функционирования электроимпульсного оборудования генерации наночастиц металлов в жидкой диэлектрической среде. Определено влияние длительности разрядного импульса (от 250 нс. до 2 мкс), величины разрядного промежутка от (20 мкм до 200 мкм), амплитуды напряжения на электродах от (3кВ до 10кВ) на технологический процесс и качество получаемого продукта. Разработаны базовые элементы оборудования и создана конструкция опытно-промышленной электро-импульсной установки получения наночастиц металлов в жидкой среде, которая обеспечивает высокую чистоту конечного продукта, простоту реализации и низкую себестоимость

2. Режимы работы оборудования, позволяющие получать НЧ серебра в дистиллированной воде с средней концентрацией 50-60мг/литр, максимальной концентрацией до 150 мг/литр без использования ПАВ, со средним размером частиц 10 нм, и высокой временной стабильностью в растворе (более года), а также наночастицы никеля, титана и сплавов (медь - кобальт).

3. Впервые созданные жидкие среды, содержащие наночастицы металлов и сплавов, полученные электроимпульсным методом без использования ПАВ. Исследованы их электрофизические и биологические свойства. Показано, что наночастицы имеют положительный электрический заряд, имеют кристаллическую структуру, высокую

химическую чистоту и обладают бактерицидными свойствами при концентрациях от 10мг/литр и распределении частиц в диапазоне от 5 нм и до 50 нм.

4. Разработана лабораторная технология модификации порового пространства углеродных материалов с удельной поверхностью более 1000 м²/г нанокластерами серебра и никеля для снижения внутреннего сопротивления конденсаторных структур на двойном электрическом слое.

Личный вклад автора:

В диссертации изложены результаты работ, в которых автор принимал непосредственное участие.

Автором выполнен анализ современного состояния в области синтеза НЧ материалов, и в области применения данных материалов, совместно с научным руководителем выбраны направления исследования, сформулированы задачи и намечены пути их решения для получения НЧ металлов с заданными свойствами.

Автор принимал непосредственное участие в проектировании электро-импульсной установки для синтеза НЧ в жидкой среде, проводил измерения полученных растворов, принимал участие в разработке и сборки рулонной установки нанесения металлических наночастиц, модифицировал углеродные пористые материалы наночастицами металлов, занимался сборкой экспериментальных ячеек накопителей энергии на двойном электрическом слое, проводил измерения полученных образцов и обработку результатов.

Исследования образцов проводились в НИТУ МИСиС, Исследовательском центре имени М.В. Келдыша. (ФГУП «Центр М.В. Келдыша» ГНЦ РФ), Институт общей физики им. А.М. Прохорова, ГНУ "НИИ ПМТ", ОАО «НИАТ», лаборатории ионики твердого тела Саратовского государственного технического университета, ФГУ «48 ЦНИИ Минобороны России», ГНУ ВНИИВСГЭ РОССЕЛЬХОЗАКАДЕМИИ, технопарк «Слава».

Достоверность результатов подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований и программных продуктов, а также большого количества экспериментальных результатов и применением статистических методов обработки данных.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: XII, XIV международной научно-технической конференции (Москва, КВЦ «Сокольники», 2017, 2019); международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения», (Москва, 2017, 2018); 25-я всероссийская

научно-техническая конференция с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2018».

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликована 31 научная работа, 7 из которых опубликованы в рекомендованных ВАК журналах, 9 в зарубежных изданиях, а также получено 4 патента РФ.

Соответствие паспорту научной специальности.

Диссертация полностью соответствует паспорту научной специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, в частности областям исследований: разработка и исследование физико-технологических принципов создания новых и совершенствования традиционных материалов и приборов электронной техники, включая полупроводники, диэлектрики, металлы, технологические среды и приборы микроэлектроники и функциональной электроники; физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники.

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит введение, 4 главы, заключение, список использованных источников. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц и 101 иллюстрацию. Список используемой литературы включает 111 наименований.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ЭНЕРГЕТИКЕ, МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ И БИОТЕХНОЛОГИИ

1.1 Наночастицы

Нанометровый диапазон измерений размеров 1 - 100 нм открывает новые свойства и подходы к изучению вещества. В этом диапазоне меняются многие физические и химические свойства и нигде так близко не сходятся физика, химия и биология. В последнее десятилетие двадцатого века произошло выделение таких понятий как наночастицы, наноструктура, и связанных с ними явлений в отдельную область наноматериалов и нанотехнологий. Это произошло главным образом в результате значительного прогресса в получении и исследовании нанообъектов, возникновении новых наноматериалов, нанотехнологий и наноустройств. Синтезированы новые гигантские наночастицы ряда металлов, фуллерены и углеродные нанотрубки, многие наноструктуры на их основе и на основе супрамолекулярных гибридных органических и неорганических полимеров и т.д. Достигнут замечательный прогресс в методах наблюдения и изучения свойств наночастиц и наноструктур, связанный с развитием туннельной и сканирующей микроскопии, рентгеновских и оптических методов с использованием синхротронного получения, оптической лазерной спектроскопии, радиочастотной спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии и т.д.

Многие физические законы, справедливые в макроскопической физике (макроскопическая физика «имеет дело» с объектами, размеры которых много больше 100 нм), для наночастиц нарушаются. Например, несправедливы известные формулы сложения сопротивлений проводников при их параллельном и последовательном соединении. Вода в нанопорах горных пород не замерзает до $-20...-30^{\circ}\text{C}$, а температура плавления наночастиц золота существенно меньше по сравнению с массивным образцом. [1-3]

1.2 Методы получения наночастиц в жидкой среде

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений научных исследований является область изучения свойств наноразмерных частиц. Это связано с тем, что открылись новые перспективные возможности использования наноматериалов во многих областях науки и техники, в частности для получения эффективных и

избирательных катализаторов, для создания элементов микроэлектронных и оптических устройств [1,3], эффективных накопителей электрической энергии [2,3], биотехнологий [4] и для синтеза новых материалов с уникальными характеристиками недостижимыми для массивных материалов.

На сегодняшний день в литературе описано множество способов формирования металлических наночастиц. В большинстве случаев полученные частицы имеют сферическую форму. Такая геометрия частиц обеспечивает минимальное значение поверхностной энергии и с термодинамической точки зрения является наиболее устойчивой [29, 30].

Вне зависимости от геометрии формируемых частиц все методы синтеза можно условно классифицировать по принципу получения металлических нанообъектов:

1) физические методы, основанные на получении частиц путем физического воздействия (лазерная абляция, диспергирование, испарение/конденсация и др.);

2) химические методики, в которых процесс синтеза частиц инициируется посредством химического воздействия (газофазные химические реакции, пиролиз, гидролиз, химическое восстановление, золь-гель метод, фото и радиационно-химическое восстановление и др.);

3) комбинированные методики получения частиц (физико-химические);

4) биологические методы, основанные на восстановлении металлических соединений, содержащихся в живых организмах, либо вырабатываемых ими в процессе жизнедеятельности (внутриклеточный, внеклеточный). Биосинтез металлических наночастиц возможен с помощью одноклеточных и многоклеточных биологических объектов, таких как актиномицеты, бактерии, грибы, морские водоросли, растения, вирусы и дрожжи. Каждый из этих биологических видов в той или иной степени может выступать в качестве естественных «биофабрик» по производству наночастиц [31].

1.2.1 Физические методы

1.2.1.1 Метод механического диспергирования в мельницах

Известен метод при котором возможно получить наиболее высокую степень дисперсности (а значит, и более низкие значения $R_{\min} \approx 10^{-6}$ см) при использовании коллоидных мельниц, принцип действия которых основан на создании достаточно больших центробежных сил в узком зазоре между вращающимся ротором и неподвижным статором, приводящих к разрыву частиц ДФ в суспензиях или эмульсиях[4].

Простейший способ диспергирования — использование шаровой мельницы (минимальные значения $R_{\min} \approx 10^{-3}$ см) или ступки ($R_{\min} \approx 10^{-2}$ см). Однако эти методы в принципе не позволяют получить истинно коллоидные системы, поскольку наряду с процессом диспергирования всегда идет обратный процесс, связанный с укрупнением частиц — процесс агрегирования. Это обстоятельство является главной причиной появления предела измельчения R_{\min} [5]. П.А. Ребиндер, Е.Д. Щукин и др. в своих работах показали, что развитие микрощелей под действием внешних деформирующих сил может происходить значительно легче при адсорбции различных веществ из среды, в которой ведется диспергирование. Для увеличения скорости диспергирования вводят инертные наполнители (к примеру, тальк или сахарный песок) или поверхностно-активные вещества. На использовании для этих целей ПАВ основан эффект Ребиндера [13-15]. Эффект Ребиндера – универсальное явление, оно наблюдается при разрушении твердых тел, в том числе и полимеров. Эффект заключается в проникновении молекул ПАВ во внутренние области микротрещин, в результате чего внутри них создается расклинивающее давление p (см. рис. 1.1).

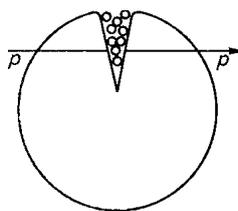


Рисунок 1.1 – Расклинивающее давление после проникновения молекул ПАВ во внутренние области микротрещин

Известен метод при котором возможно получить наиболее высокую степень дисперсности (а значит, и более низкие значения $R_{\min} \approx 10^{-6}$ см) при использовании коллоидных мельниц, принцип действия которых основан на создании достаточно больших центробежных сил в узком зазоре между вращающимся ротором и неподвижным статором, приводящих к разрыву частиц ДФ в суспензиях или эмульсиях[4]. Так получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов и дисперсноупрочненных композитов с размером частиц $5 \div 15$ нм [20].

Положительной стороной механических способов измельчения является сравнительная простота установок и технологий, возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов, а также возможность получать материал в большом количестве.

К недостаткам метода относятся возможность загрязнения измельчаемого порошка истирающими материалами, а также трудности получения порошков с узким распределением частиц по размерам и сложности регулирования состава продукта в процессе измельчения [20].

1.2.1.2 Электроконденсационный метод

Другим вариантом физического диспергирования является электроконденсационный метод дуги Петрова. [16-21]. В этом методе получение коллоидных систем осуществляется электрораспылением в вольтовой дуге материалов самих металлических (или графитовых) электродов, погруженных в дисперсионную среду. На рисунке 1.2 показана упрощенная схема получения гидрозолей металлов с помощью дуги Петрова.

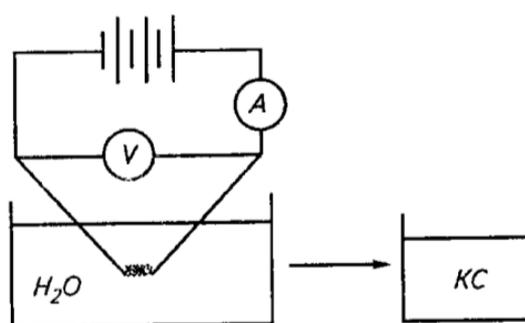


Рисунок 1.2 – Упрощенная схема использования дуги Петрова для получения КС

Для исключения сильного разогрева системы и для осуществления перехода от водной дисперсионной среды к среде органического растворителя в 1960-х гг. была разработана методика получения высокодисперсных металлов в полярных и неполярных органических растворителях. Данный метод позволяет получать устойчивые (в течение более 6 месяцев) золи наночастиц серебра в кислородосодержащих растворителях, таких как ацетон или этилацетат. Средний размер частиц в системе серебро – ацетон составляет 15 нм.

1.2.1.3 Лазерная абляция

Другим типом получения наночастиц можно считать источники с применением методов эрозии поверхности. Это облучение тяжелыми ионами или интенсивная лазерная обработка, или так называемая лазерная абляция, когда под действием лазера обычной мощности удаляются поверхностные слои твердого тела [4,21-23]. Лазерная абляция может быть облучением массивных металлических образцов в жидких средах или

микрочастиц в аэрозолях с использованием минимального количества реагентов, а иногда и в чистых растворителях [24, 25].

Простейшие схемы источников наночастиц методом лазерной абляции изображены на рисунках 1.3 и 1.4. Здесь совмещаются импульсный источник с клапаном подачи газа, включающий сверхзвуковое сопло, и материал, подвергаемый лазерной абляции. В результате получают наночастицы, состоящие, например, из металла $(Si)_n$ или соединений исходного газа и металла $(CuAr)_n$.

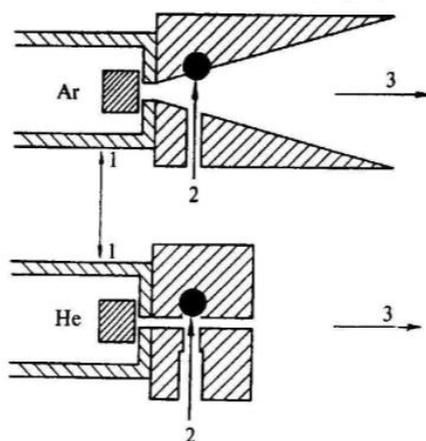


Рисунок 1.3 – Варианты получения наночастиц лазерной абляцией: 1 — клапан импульсного напуска газа; 2 — лазер; 3 — пучок наночастиц

Все источники наночастиц дают пучки с широким распределением наночастиц по размерам, поэтому вторым необходимым компонентом получения наночастиц уже определенного размера с последующим изучением их свойств служит применение масс-спектрометров (масс-анализаторов) [4]. Данный метод не дает возможности получать наночастицы в больших объемах и не является энергоэффективным.

Процесс обычно не включает использование химических прекурсоров или растворителей и, следовательно, обеспечивает простой и эффективный способ формирования чистых кристаллических наночастиц [24]. Существенная отличительная способность данного метода от остальных методов термического испарения заключается в том, что в случае необходимости, процесс распыления можно осуществлять в конденсированной среде, в состав которой могут входить стабилизаторы (цитраты, поверхностно-активные вещества, полимеры) [25], что позволяет более точно управлять средним размером частиц. В отличие от резистивного испарения, метод лазерной абляции позволяет работать практически с любым металлом или смесями металлов, которые к тому же могут быть использованы в любой композиции и форме (например, фольги, пленки, порошки и т.д.). Состав металлических наночастиц, получаемых таким образом, могут

быть скорректированы для получения массивов для конкретных применений [24, 26].

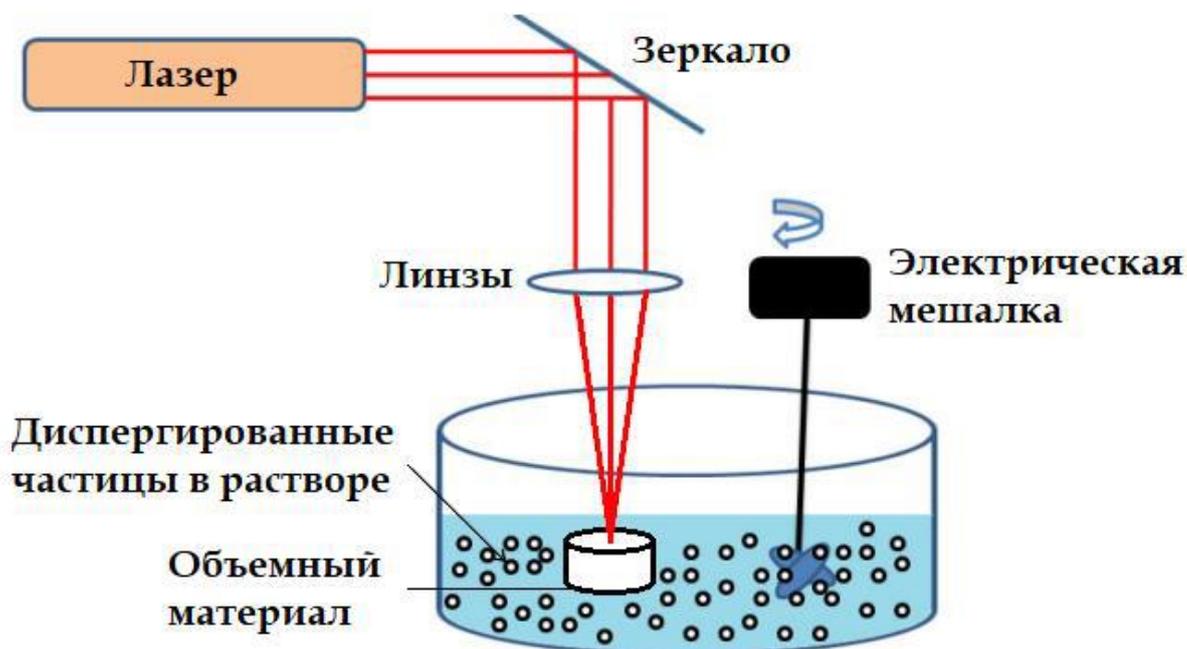


Рисунок 1.4 – Схема установки для лазерной абляции в конденсированной среде

Возможность получения частиц различной формы в широком диапазоне размеров, с узкой областью распределения частиц по размерам, несомненно, выгодно отличают использование химических жидкостных методов от методов PVD. Однако, помимо химических загрязнений, которых сложно избежать, учитывая реакционную способность наночастиц некоторых металлов и наличие относительно большого количества нескомпенсированных связей на поверхности частицы, существует определенная сложность управляемого переноса частиц из коллоидного раствора на твердую поверхность. Поскольку данный процесс плохо контролируем, на твердой поверхности возникают области с различной концентрацией частиц.

1.2.2 Комбинированные методики получения частиц (физико-химические)

1.2.2.1 Соосаждение

Данный метод заключается в одновременном осаждении металла и носителя, который впоследствии выступает в качестве удерживающей матрицы для массива частиц [28]. Имеются сообщения о получении катализатора из наночастиц Pd, поддерживаемых упорядоченной структурой гексагонального мезопористого кремнезема с помощью золь-

гель метода, который, позволил получить относительно хорошо диспергированные частицы с размерами ~ 5 нм [29]. В дальнейшем, такой подход был распространен и на другие металлы и носители из неорганических оксидов. Недостатком такого метода считается наличие металлических прекурсоров в растворе, которые могут препятствовать процессу полимеризации материала, что часто приводит к получению образцов с нежелательными свойствами, включая менее четко определенные размеры и форму пор.

1.2.2.2 Пропитывание

Этот подход заключается в смачивании твердой подложки раствором, содержащим прекурсор металла. Прекурсор, обычно соль (например, нитрат или хлорид металла) растворяется в минимальном количестве растворителя, обеспечивающим его полное растворение. Полученный раствор затем наносят на твердую подложку до образования толстой пасты. Растворитель удаляют в ротационном испарителе, а конечное твердое вещество сушат в печи, а затем прокаливают и восстанавливают (если необходимо). Авторы сообщают, что полученные таким способом металлические частицы имеют разную дисперсность и разные размеры частиц в зависимости от выбранного металла, носителя и их соотношения [29]. Использование данной методики приводит к формированию массивов с широким распределением наночастиц по размерам, что вызывает затруднения для конкретных применений.

1.2.2.3 Адсорбция активного элемента из раствора соединения

Данная методика включает растворение металлического прекурсора в соответствующем растворителе с последующим регулированием pH для достижения полного осаждения гидроксида металла (например, $\text{Au}(\text{OH})_3$). Затем гидроксид осаждают на носителя. Конечные твердые вещества затем прокаливают для образования наночастиц элементарного металла.

Sandoval и др. исследовали влияние типа носителя на активность наночастиц Au, нанесенных на TiO_2 , Al_2O_3 и SiO_2 , для реакции конверсии водного газа [30]. Этот подход обеспечивал получение наночастиц золота в диапазоне размеров 2,5-3,5 нм. Сообщалось, что агломерация частиц довольно распространена, и, что использование жидких растворов вызывает деградацию хрупких носителей (например, органических или кремниевых аэрогелей) из-за высокого поверхностного натяжения жидкого раствора.

1.2.2.4 Микроэмульсия

Условно микроэмульсии можно описать как термодинамически устойчивые системы, состоящие из воды, масел и / или поверхностно-активных веществ (обычно в присутствии спирта или производных амина). Как правило, твердый носитель пропитывают микроэмульсией, содержащей прекурсор растворенной соли металла, по аналогии с методом химического пропитывания. Было доказано, что взаимодействие микроэмульсии с подложкой усиливается за счет увеличения гидрофобности носителя, что делает его более химически совместимым с микроэмульсией во время стадии осаждения.

Wang и коллеги сообщили о использовании микроэмульсии с водой и жидким CO₂, стабилизированной поверхностно-активным веществом (диоктил натрий сульфосукцинат) и гексаном [31]. По утверждениям авторов, такой подход позволил им однородно осадить металлические частицы Pd, Rh и Pd-Rh с размерами от 2 до 10 нм на поверхность многослойных углеродных нанотрубок. Сообщалось, что наночастицы, полученные с использованием данной методики, имеют более контролируемое и узкое распределение кристаллитов по сравнению с методами химического пропитывания, соосаждения и адсорбции активного элемента из раствора соединения [31-33].

1.2.2.5 Радиолитический метод

Известен подход к синтезу наночастиц с использованием радиолитических методов, основанных на воздействии на образец γ –излучения высокой энергии, для синтеза наночастиц серебра, изучения их свойств и механизмов образования началось достаточно давно [4]. Достижения последних лет показали, что радиолитические методы представляют собой весьма перспективный способ препаративного получения наночастиц серебра [4]. Это объясняется возможностью плавного изменения интенсивности излучения, его дозы и времени экспозиции и, как следствие этого, эффективное управление процессами восстановления в реакционных системах. Кроме того, отпадает необходимость в использовании традиционных восстанавливающих агентов, а в некоторых случаях и стабилизаторов, избыток и продукты разложения которых загрязняют конечный продукт.

1.2.3 Биологические методы

Уже давно известно о существовании микроорганизмов, способных осуществлять биоминерализацию, т.е продуцирование неорганических материалов [4], и биodeградацию солей тяжелых металлов [27]. Развитие экспериментальных методов получения

наночастиц, а также расширение областей их использования (особенно в медицине) привели к необходимости разработки экологически чистых способов синтеза этих частиц на основе достижений биотехнологий, исключающих применение токсичных реагентов. Данные технологии предоставили еще один метод формирования наночастиц путем биосинтеза. В 1999 г. появилось сообщение о проведении внутриклеточного биосинтеза наноразмерных серебряных объектов с помощью штамма бактерий *Pseudomonas stutzeri* Ag259. Проведены фундаментальные исследования по изучению роли и поведения мембран клеток микроорганизмов в процессах взаимодействия последних с металлами в ионном и коллоидном состоянии. [28]. Метод биосинтеза сложен и требует проведения сложных экспериментов по подбору микроорганизмов для синтеза конкретного вещества, что порой является невозможным для данного метода.

1.2.4 Химические методы

Самым распространенным методом синтеза наночастиц можно отнести к химическим методам, число публикаций в этом направлении непрерывно растет [32-37]. К основным методам можно отнести: цитратный метод [38], боргидридный метод [39], синтез в двухфазных органических системах [28], метод синтеза в обратных мицеллах [28] и др.

Методы химической конденсации основаны на проведении таких химических реакций между реагентами А и В, в результате которых получают трудно растворимые в данном растворителе (дисперсионной среде D) вещества С. Коллоидную форму такого вещества здесь и в дальнейшем будем обозначать как С. Схема реакции следующая:

$A + B \rightarrow C + D$ Обязательное условие получения коллоидной системы (а не сплошного осадка) — один из реагентов химической реакции должен быть взят в избытке.

Очевидно, что условия роста частиц дисперсной фазы (ДФ) в далеко не идентичны вследствие различий в локальных степенях пересыщенности. Следовательно, в общем случае химической конденсации частицы ДФ априори неоднородны по размерам. Основная причина неоднородности по размерам частиц дисперсной фазы в химическом методе конденсации обусловлена фактической микронеоднородностью системы, и, как следствие этого, условия роста частиц в различных локальных объемах неодинаковы [3-5].

Наиболее распространенные химические способы получения наночастиц в растворах имеют один существенный недостаток. Он заключается в необходимости использования ПАВ и стабилизаторов в процессе синтеза и в невозможности полной очистки поверхности наночастиц от них. Между тем в большинстве областей применения

наночастиц, таких как микроэлектроника, медицина, спектроскопия, катализ, недопустимо наличие даже самых малых примесей [35, 40].

Недостатками рассмотренных методов, химические, конденсационные, лазерная абляция проблемы с чистотой получаемых раствором, малая производительность и часто ограниченность номенклатуры получаемых частиц и, кроме того, сложность и дороговизна технологического оборудования. Серьезным недостатком большинства методов является значительная полидисперстность и не высокая стабильность растворов.

В связи с этим необходимо было провести исследование и разработать технологию получения диспергирования проводящих материалов с помощью физического метода диспергирования, при котором чистота синтезируемых материалов остается на высоком уровне. Необходимо решить вопросы с производительность и простотой оборудования, а также время получать растворы с заданными свойствами и высокой временной стабильностью. Перспективной альтернативой существующим химическим способам получения металлических наноматериалов являются, способы получения металлических наночастиц, основанные на использовании физических явлений [2,4,7]. Наряду с достаточно исследованными методами лазерной абляции, представляет большой научно-технический интерес новое физическое явление самоконцентрации энергии в локальных микрообъемах проводника, находящегося в электрической цепи с разрядным промежутком. Это физическое явление возникает при воздействии на проводник, находящийся в диэлектрической среде, мощными импульсами электрического тока. Физическое явление самоконцентрации энергии в локальных микрообъемах проводника сопровождается целым рядом известных физических эффектов, находящихся между собой в причинно-следственной зависимости. Это взрывная электронная эмиссия (эктоны академика Г.А. Месяца [40].); ударное сжатие локальных микрообъемов металла в приповерхностных слоях проводника; полиморфный переход локальных микрообъемов металла в приповерхностных слоях проводника; взрыв локальных микрообъемов металла; сублимация локальных микрообъемов металла; электроэрозия локальных участков поверхностных слоев проводника [40].

Также важной задачей работы является определение перспективных направлений применения получаемых дисперсий в микроэлектронике и медицине, где чистота продукта является первостепенным условием [41-43].

1.3 Применение наночастиц и наноматериалов в электронике и биотехнологии

Наночастицы металлов имеют высокую перспективу применения в электронике, нанобиотехнологии и медицине. Существенным является тот факт, что одни и те же свойства наночастиц могут эффективно использоваться как в медицине, так и в электронике. В первую очередь это связано с воздействием наночастиц на биологические объекты. Проблемы надежного функционирования микроэлектроники и здоровье человека напрямую связаны с влиянием микрофлоры на функциональные элементы вычислительных устройств и организма человека и животных. Кроме того, развитие функциональных возможностей электроники приводит к стремительному росту стабильного энергопотребления. Это касается как стационарных устройств, так и мобильных, переносных систем. Поэтому в работе основное влияние было направлено на исследование возможности применения наночастиц металлов для создания перспективных мобильных источников тока и нанобиотехнологий для электроники и медицины [27,28].

1.3.1 Проблемы защиты радиоэлектронной аппаратуры от микроорганизмов

Одна из проблем разрушения и выхода из строя РЭА-это биохимическое разрушение.

Биохимическое разрушение — наиболее широко распространенный вид биоповреждений, но вместе с тем и наиболее трудно поддающийся изучению, так как вызывается в основном микроорганизмами — любыми организмами, имеющими микроскопические размеры и не видимыми невооруженным глазом. Этот вид разрушения разделяют на два подвида: биологическое потребление материалов в процессе питания микроорганизмов и химическое воздействие выделяющихся при этом веществ [28].

Физико-химическая коррозия на границе материал — организм обусловлена воздействием amino- и органических кислот, а также продуктов гидролиза. В основе этого вида биоповреждения, называемого биокоррозией, лежат электрохимические процессы коррозии металлов под действием микроорганизмов [17].

Биокоррозия - разрушение конструкционных материалов и противокоррозионных защитных покрытий под действием присутствующих в среде микроорганизмов (бактерий, грибов, водорослей, дрожжей). Первые сведения об участии микроорганизмов в коррозии материалов появились в конце 19 в. Освоение воздушного и водного пространств, недр Земли сопровождается неизбежным распространением микроорганизмов и увеличением масштабов биокоррозии. Заметный ущерб наносит биокоррозия в нефте- и

газодобывающей промышленности (около 70% всех коррозионных разрушений), трубопроводному транспорту, морскому флоту, средствам связи и водоснабжения. [28]

подавляющее большинство (от 50 до 80 %) повреждений РЭС обусловлено воздействием на них микроорганизмов (бактерий, плесневых грибов и др.), развитие и жизнедеятельность которых определяются внешними воздействующими факторами: физическими (влажность и температура среды, давление, радиация и т.д.), химическими (состав и реакция среды, ее окислительно-восстановительные действия), биологическими. Наибольшее влияние на активность микроорганизмов оказывают температура и влажность. [11]

Под влиянием плесени значительно возрастает интенсивность старения пластмасс, а прочность некоторых стеклопластиков снижается на 20-30 %. Развитие плесневых грибов на электроизоляционных материалах ухудшает их диэлектрические свойства. Образование плесени на поверхностях печатных плат вследствие высокого содержания влаги в клетках грибов (до 90 %) приводит к коротким замыканиям между токоведущими частями [17, 39].

Проблема микробиологической безопасности, поднятая ракетно-космической корпорацией "Энергия", касается необходимости жесткого контроля и дезинфекции всех отправляемых на МКС грузов. Российские специалисты перед посылкой на станцию грузов в обязательном порядке соблюдают эти требования. Однако они не уверены, что аналогичных правил придерживается и НАСА. Например, на МКС уже были случаи, когда доставленное оборудование покрывалось плесенью. В результате на станции могут возникнуть проблемы с микробиологической безопасностью, что также грозит здоровью космонавтов, нормальной работе аппаратуры и износостойкости конструкций.

Впервые плесневые грибы были обнаружены в 1980 году в обитаемых отсеках орбитальной станции "Салют 6". Через пять лет на станции "Салют 7" космонавты нашли плесень уже в разъемах и кабелях рабочего отсека. Во время 5-й экспедиции на станцию "Мир" сверхпрочное стекло навигационного иллюминатора транспортного корабля "Союз", состыкованного со станцией, оказалось "протравлено" плесенью. 24-я экспедиция на эту же станцию потеряла блок управления прибора коммутационной связи: грибы повредили изоляционные трубки и контактные колодки, в местах повреждения изоляции окислились медные провода. Сегодня колонии микроорганизмов продолжают свою разрушительную жизнедеятельность на Международной космической станции. Кроме того, плесень создает повышенную влажность материала.

1.3.2 Нанобиотехнология и наномедицина

В последние годы нанобиотехнология и наномедицина развиваются исключительно быстрыми темпами и привлекает всеобщее внимание не только чисто реальными достижениями, но и своим социальным вкладом [28,41-53]. Под этим термином (отражающим и перспективу) сегодня понимают применение нанотехнологий в диагностике, мониторинге и лечении заболеваний. Для создания таких наночастиц обычно используются соединения атомов элементов II и VI групп таблицы Менделеева или атомов элементов III и V групп. Можно управлять формой квантовых точек, получать наностержни и более сложные фигуры. Для анализа биологических объектов обычно используются органические флуоресцирующие вещества. Разработан метод лечения с использованием магнитного поля, действие которого вызывает достаточно сильный разогрев активных наночастиц, и связанные с ними раковые клетки погибают без вреда для клеток здоровых. Кроме медицины и электроники, наночастицы получили широкое промышленное применение в производстве принципиально новых материалов и покрытий, в парфюмерии. Особый интерес представляет применение в парфюмерии и медицине наночастиц серебра и золота [43-52]. В настоящее время серебро рассматривается не просто как металл, способный убивать микробы, а как микроэлемент, являющийся необходимой и постоянной составной частью тканей животного и растительного организма.

По данным А.И. Войнара [45], в суточном рационе человека в среднем должно содержаться около 90 мкг ионов серебра. Установлено, что в организме животных и человека содержание серебра составляет 20 мкг на 100 г сухого вещества. Наиболее богаты серебром мозг, железы внутренней секреции, печень и кости скелета.

Серебро принимает участие в обменных процессах организма. В зависимости от концентрации его катионы могут, как стимулировать, так и угнетать активность ряда ферментов. Под влиянием серебра в два раза усиливается интенсивность окислительного фосфорилирования в митохондриях головного мозга, а также увеличивается содержание нуклеиновых кислот, что улучшает функцию головного мозга.

В последние годы в литературе появились сведения о том, что серебро является мощным иммуномодулятором, сравнимым со стероидными гормонами. Установлено, что в зависимости от дозы, серебро может как стимулировать, так и подавлять фагоцитоз. Под влиянием серебра повышается количество иммуноглобулинов классов А, М, G, увеличивается процентное содержание абсолютного количества Т-лимфоцитов.

Таким образом, в свете современных представлений, серебро рассматривается как микроэлемент, необходимый для нормального функционирования внутренних органов и систем, а также как мощное средство, повышающее иммунитет и активно воздействующее на болезнетворные бактерии и вирусы [2].

Бактерицидная активность полученной биоцидной среды на основе коллоидных растворов серебра проверялась на микроорганизмах E.Coli, St. Aureus, Candida albicans, а также вирусах гепатита С и вирусах птичьего гриппа Н.

Методика испытаний заключалась нанесением биоцидной среды на ткань (бязь) путем пропитывания ее раствором или распылением раствора с помощью ультразвукового увлажнителя. Затем обработанные образцы помещались в чашки Петри на культуры тест микробов высеванные на плотные питательные среды. После 24 часовой выдержки визуально фиксировались наличие свободной от микробов зоны вокруг образца ткани (размер 2x2 см).

Коллоидное серебро действует как мощное, широкого спектра антибактериальное средство. Если обычный антибиотик убивает около 6 видов микробов, серебро эффективно против 650 видов, не вызывая при этом побочных эффектов. Но действие серебра на этом не ограничивается. Присутствие серебра способствует восстановлению поврежденных тканей, уничтожению старых или раковых клеток, а также нормализации процессов, вызванных воспалительным процессом.

Вот лишь некоторые из 650 заболеваний, для лечения которых успешно применяется коллоидное серебро: акне, кишечные расстройства, ринит, артрит, коклюш, вирус герпеса, конъюнктивит, себорея, вирусные бородавки, лепра, септицемия, волчанка, лимфангит, синдром Меньера, цистит, малярия, сифилис, гастрит, менингит, скарлатина, гонорея, ожоги, стафилококковая инфекция, грибковая инфекция, плеврит, тонзиллит, грипп, пневмония, экзема, простатит, рак, ревматизм.

При сравнении противомикробных свойств серебра и других препаратов обнаружено, что его бактерицидный эффект в 1750 раз сильнее карболовой кислоты и в 3,5 раза сильнее сулемы и хлорной извести. Причем спектр противомикробного действия серебра значительно шире многих антибиотиков и сульфаниламидов. А бактерицидный эффект создается минимальными дозами препарата. Так, В.С. Брызгунов с соавтором [49, 50] выявили, что серебро обладает более мощным антимикробным эффектом, чем пенициллин, биомицин и другие антибиотики, и оказывает губительное действие на антибиотикоустойчивые штаммы бактерий. На золотистый стафилококк, вульгарный протей, синегнойную и кишечную палочки, представляющих особый интерес для

клиницистов, ионы серебра оказывают различное противомикробное действие – от бактериостатического (способность препятствовать размножению микробов) до бактерицидного (способность убивать микробы). В отношении золотистого стафилококка и большинства кокков оно иногда значительно превосходит по своей выраженности действие антибиотиков.

Присутствие коллоидного серебра возле вируса, грибка, бактерии или любого одноклеточного патогена выводит из строя его фермент кислородного обмена. Через несколько минут патоген умирает и выводится из организма. В отличие от искусственных антибиотиков, которые убивают и полезные ферменты, коллоидное серебро не вредит им, так как они значительно отличаются от ферментов примитивных одноклеточных организмов, на которые воздействует серебро.

Привыкания к серебру не вырабатывается, коллоидное серебро не взаимодействует с другими принимаемыми лекарственными препаратами. В организме серебро не образует никаких токсических соединений. Таким образом, коллоидное серебро – безопасное натуральное средство от многих заболеваний, абсолютно безвредное для человека (как для взрослых, так и для детей любого возраста) [52].

Исследования в области применения серебряной воды продолжаются до сих пор, при этом постоянно открываются новые возможности терапии этим лекарством [53]. На сегодняшний день наиболее эффективным средством является наночастицы серебра – это коллоидный раствор наночастиц, который содержит серебро в нейтральном состоянии, абсолютно безопасный для организма человека и действует эффективнее всех своих исторических предшественников.

Питьевые растворы на основе серебра улучшают состав крови, удерживают кальций и фосфор в крови в тонкодисперсном состоянии, предупреждают отложение солей на стенках сосудов и суставов, повышают иммунитет организма, предупреждают инфекционные заболевания.

Предполагается, что 5000 человек умирают ежегодно в результате внутрибольничных инфекций (ВИ) – это больше, чем число ежегодно умирающих в дорожно-транспортных происшествиях!

Необходимость сокращения ВИ в медицинских учреждениях никогда не была столь актуальной, повышение требований санитарно-гигиенических норм и безопасности пациентов становится приоритетной задачей для всех. Один из 8 пациентов заражается инфекцией в больнице. Это приводит к повышению давления со стороны средств

массовой информации, государственных и общественных учреждений на снижение темпов инфицирования.

Проблемы защиты от микроорганизмов, грибов и паразитов, стимулирует защитные механизмы. При этом он не влияет на дружественную микрофлору организма. В то же время все болезнетворные бактерии и вирусы погибают в течение 6 минутного контакта с коллоидным серебром.

Американские исследования (по данным Сайенс Дайджест) показали, что серебро убивает вредные для организма микробы, включая кишечную палочку. Также был использован раствор коллоидного серебра для перевязки ран, распылении при тонзиллитах, в качестве влажной повязки для лечения ожогов и ссадин. Во всех случаях был отмечен хорошими терапевтический эффект. [54, 57]

На основе синтеза наночастиц серебра создана водоэмульсионная краска с повышенной бактерицидной активностью. Антимикробные свойства такой краски исследовались в Институте эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи РАМН и в Институте экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН (Москва). Обнаружено, что краска, содержащая наночастицы серебра (0.5 - 2 % по объему), эффективно убивает бактерии различных видов (кишечную палочку, сальмонеллу, стафилококк, энтерококк и др.) при нанесении их в питательной среде на поверхность окрашенных образцов. Бактерицидное действие краски сохраняется в течение длительного времени (от двух до восьми месяцев, в зависимости от концентрации наночастиц). Эти выводы подтверждены в натуральных испытаниях в пенитенциарном учреждении (СИЗО "Матросская тишина"). Здесь красками с наночастицами серебра были окрашены две камеры, причем использовались разные типы красок: отдельно для стен, отдельно для потолка, отдельно для других элементов. Через одинаковое время делались смывы и сравнивались концентрации жизнеспособных микроорганизмов (некоторых бактерий, вирусов, грибов и спор) на поверхности одинаковых элементов камер с краской, содержащей наночастицы и контрольных камер, окрашенных краской без наночастиц. В большинстве случаев на краске с наночастицами микроорганизмов оказывалось существенно меньше, чем на соответствующих элементах контрольных камер. Установлено также, что краска с наночастицами серебра эффективна против возбудителя туберкулеза.

Результаты проведенных исследований позволяют предложить краску, содержащую наночастицы серебра, в качестве профилактического антимикробного средства для предприятий общественного питания, сельскохозяйственных и

животноводческих помещений, детских, спортивных, медицинских и пенитенциарных учреждений.

1.3.3 Аккумуляторные батареи

Аккумуляторные батареи напрямую преобразуют химическую энергию в электрическую [58]. Возможность иметь небольшие размеры и вес таких батарей позволяет использовать их во многих переносных и компактных устройствах, например, таких как мобильный телефон или переносной компьютер-ноутбук. Среди заряжаемых аккумуляторов, например, свинцово-кислотных, никель-кадмиевых, никель-металлогидридных, наиболее эффективны литиевые батареи, обладающие высокой энергетической плотностью. Более высокая емкость в них достигается из-за использования более высокого напряжения на ячейку – 4 В, характерного для неводных растворителей, в то время как в водных растворителях достигается всего 1–2 В на ячейку. Аморфные и наноструктурные материалы предоставили новые возможности в повышении емкости аккумуляторов. Первая причина, безусловно, наличие высокоразвитой поверхности, которая повышает эффективность взаимодействия электрода и электролита в процессе цикла зарядки–разрядки. Далее – наличие большой плотности дефектов, которая, как это было показано в предыдущих разделах, максимальна для размеров наночастиц 10–50 нм, т.е. в диапазоне наноструктурированных электродов. Наконец, присущее наноструктурам разупорядочение и нарушение стехиометрии также способствует повышению эффективности цикла и емкости [5].

1.3.3.1 Ультраконденсаторы

Электрические конденсаторы используются в электронной цепи для пикового расходования энергии. В диэлектрических конденсаторах одна заряженная пластина с положительным зарядом отделена диэлектриком от отрицательно аналог диэлектрических, в которых заряженные электроды погружены в электролит, в котором ионы движутся в соответствии с избытком зарядов на поверхности. Каждый электрод в электрохимической ячейке включает две плоскости или двойной электрический слой. Сумма заряда, которая может быть накоплена на двойном электрическом слое, изменяется от 10 до 40 мФ/см². Для получения достаточной емкости площадь межфазной границы должна быть больше 100 м². Электрохимические конденсаторы, которые сохраняют электростатическую энергию при такой развитой поверхности электродов, носят название

суперконденсаторов. Хотя металлы и оксиды металлов используются как суперконденсаторы, все же коммерческое значение имеют конденсаторы на основе пористого углерода, имеющего нанопоры с удельной поверхностью более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и отличающиеся большой стабильностью. Такие конденсаторы достигают емкости до 100 Ф/г .

1.4 Выводы и постановка задачи

1. Элементная база, основанная на использовании разнообразных низкоразмерных структур, является наиболее перспективной для электронной техники новых поколений. При переходе к системам нанометрового масштаба начинает отчетливо проявляться квантовомеханическая природа квазичастиц в твердом теле. В результате возникает принципиально новая ситуация, когда квантовые эффекты (размерное квантование, туннелирование, интерференция электронных состояний и др.) будут играть ключевую роль при создании нового поколения материалов для электроники и биотехнологии. Комплекс механических, электрических, магнитных и химических свойств наночастиц позволяет создавать новые перспективные тонкопленочные технологии для нового поколения накопителей электрической энергии на двойном электрическом слое (ультраконденсаторы и суперконденсаторы). Комплекс биохимических свойств обеспечивает создание материалов и технологий повышения микробиологической безопасности и резкого снижения негативного воздействия микрофлоры на функциональные элементы микроэлектроники.

2. Разработка новых наноматериалов для микроэлектроники и нанобиотехнологии требует создания методов синтеза особо чистых наночастиц и обеспечения долговременной стабильности их свойств. Особенно остро эта проблема стоит при синтезе металлических наночастиц. Анализ литературы позволяет сделать вывод о том, что существующие методы получения металлических наночастиц, не в полной мере обеспечивают высокую чистоту получаемых материалов, имеют не высокую производительность и сложное технологическое оборудование, а также значительную полидисперсность и не высокую стабильность растворов. Эти проблемы могут быть решены в электроимпульсном методе синтеза наночастиц металлов в жидкой среде, за счёт использования жидкой среды в качестве контейнера металлических наночастиц.

3. Электроимпульсный метод синтеза наночастиц металла основывается на новом физическом явлении самоконцентрации энергии в локальных микрообъемах проводника, находящегося в электрической цепи с разрядным промежутком. Это физическое явление

возникает при воздействии на проводник, находящийся в диэлектрической среде, мощных импульсов электрического тока. Физическое явление самоконцентрации энергии в локальных микрообъемах проводника сопровождается целым рядом известных физических эффектов, находящихся между собой в причинно-следственной зависимости. Это взрывная электронная эмиссия (эктоны академика Г.А. Месяца [18].); ударное сжатие локальных микрообъемов металла в приповерхностных слоях проводника; полиморфный переход локальных микрообъемов металла в приповерхностных слоях проводника; взрыв локальных микрообъемов металла; сублимация локальных микрообъемов металла; электроэрозия локальных участков поверхностных слоев проводника [16].

4. Для решения поставленной задачи необходимо:

1. Исследовать процессы импульсных электрических разрядов в жидкости.
2. Разработать и создать оборудование и технологию генерации наночастиц в жидкой среде и структур на их основе.
3. Исследовать влияние основных технологических параметров синтеза наночастиц в жидкой среде и наноструктурированных материалов на их основе.
4. Изучить электрофизические и биологические свойства наноструктурированных материалов.
5. Исследовать возможность практического применения биоцидных материалов на основе наночастиц серебра.
6. Создать оборудование и технологию нанесения металлических наночастиц на поверхность пористого материала.

ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

2.1 Разработка экспериментальной установки для исследования электрического разряда в жидкости

Обзор литературы в первой главе показал, что для разработки технологии диспергирования токопроводящих материалов наибольший интерес могут представлять физические методы, основным достоинством которых зачастую является чистота продукта (в процессе синтеза не используются дополнительные компоненты кроме исходной среды и распыляемого материала). Эти требования являются приоритетными в таких областях как микроэлектроника и медицина. В работе рассматривается электроимпульсный метод диспергирования металлов в дистиллированной воде.

Импульсный электрический разряд в жидкости – процесс кратковременного выделения большой энергии. Фактически это электрический взрыв в первоначально малом объеме канала искры разряда, проложенного стримером, появившимся под действием высокого электрического потенциала между противостоящими электродами. Для инициации разряда используется диапазон рабочих напряжений $5 \div 10$ кВ и токи до 1500 А, что на порядок меньше, чем при использовании в разрядно-импульсной технологии обработки материалов [60-63]. В работах [64] 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 $\sim 10^{-9}$ с искажение поля на микроостриях достигает 10-1000 раз, происходит резкий нагрев микроострий токами автоэмиссии и последующее их испарение взрывного характера [65,66]. В данной работе создается 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.

2.1.1 Принцип действия установки

В экспериментах для формирования напряжения с наносекундным временем нарастания и генерирования наночастиц серебра в водных растворах применена схема, изображенная на рисунке 2.1 на базе специально сконструированных 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.

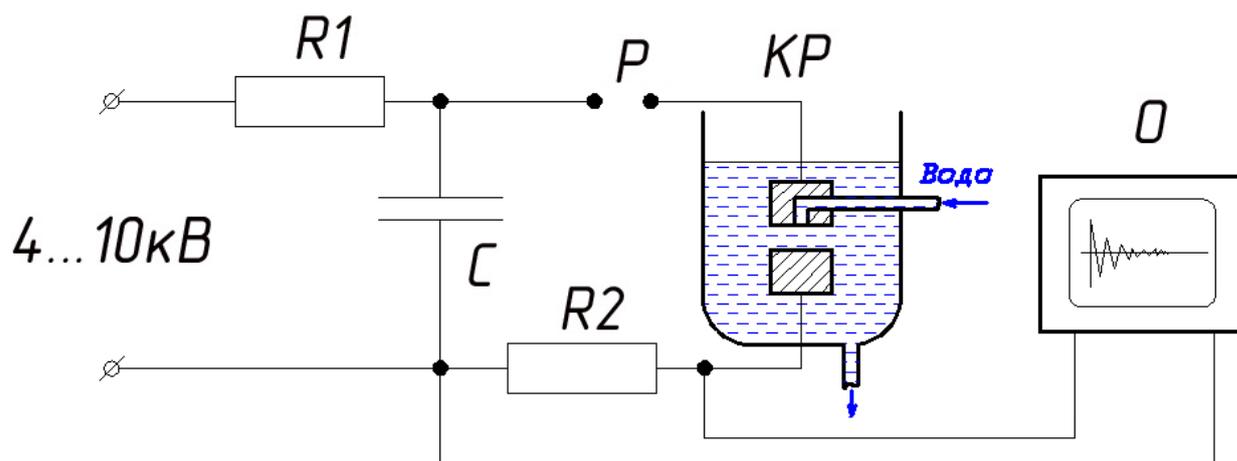


Рисунок 2.1 – Принципиальная электрическая схема установки генерирования наночастиц металла при пробое в дистиллированной воде,

где С – высоковольтный конденсатор 15 кВ;

Р – разрядник воздушный (высоковольтный коммутатор)

П – пояс Роговского

О – осциллограф

КР – камера разрядная

R2-измерительный резистор

R1-балластный резистор

На основании проведенных исследований разработана структурная схема электроимпульсной установки для генерации наночастиц в жидкой среде [67,68].

На рисунке 2.2 представлена разработанная в процессе проектирования структурная схема установки. Способ приготовления растворов и устройство защищены патентами [69,70].



Рисунок 2.2 – Структурная схема установки для генерации наночастиц в жидкой среде электроимпульсным методом

Питание установки для генерации разрядов в жидкой среде обеспечивает источник питания Sh-0105, на котором выставляется требуемые режимы работы (напряжение). Принцип действия установки поясняется рисунке 2.1, где показана схема питания реактора [8]. Высоковольтный блок питания Sh-0105 обеспечивает требуемый для работы реактора диапазон напряжений $4 \div 10$ кВ. Высокое напряжение с блока питания Sh-0105 заряжает разрядный конденсатор С (см. рис. 2.3) до установленного на высоковольтном коммутаторе Р амплитудного значения напряжения. При достижении заданного на высоковольтном коммутаторе Р пробивного напряжения, через электродную систему, помещенную в рабочую жидкость, возникает искровой разряд, вызывая их эрозию. Электрические параметры разряда, протекающие в разрядном контуре, контролируются осциллографом “О” (Agilent 54621A) соединенного с датчиком “П” (пояс Роговского). Дополнительно для предварительной настройки работы установки используется высоковольтный делитель. Технологические режимы подбираются таким образом, чтобы на выходе иметь раствор с заданными характеристиками.

Поскольку электрической нагрузкой является дуга между электродами, сопротивление которой очень мало, источник питания должен иметь малое внутреннее сопротивление и высокое выходное напряжение достаточное для пробоя межэлектродного

промежутка. Если принять расстояние между электродами – $0,1 \div 0,5$ мм (такой зазор необходимо поддерживать с точностью $\pm 5 \div 10$ мкм), то напряжение пробоя дистиллированной воды составит $\pm 4 \div 10$ кВ. В этих условиях наиболее рациональной схемой питания является конденсатор, заряжаемый высоковольтным источником и разряжаемый на межэлектродный промежуток.

Емкость конденсатора C подбирается в зависимости от конструкции электродов и требуемого режима работы реактора. Напряжение пробоя определяется зазором между рабочими электродами и регулировкой воздушного разрядника P .

2.1.2 Блок питания

Чтобы получить импульсный разряд в жидкой среде, необходимо на выходе блока питания установки сформировать электрический импульс напряжения, который имеет достаточно короткий передний фронт (не более несколько мкс). Для того, чтобы обеспечить сравнительно малый период следования импульсов. Также, после инициирования пробоя, задний фронт импульса напряжения должен быть длительностью не более нескольких мкс, так как он будет соответствовать по времени переднему фронту зарождающегося в этот момент тока разряда. Длительность разрядного импульса и крутизна фронтов являются важными параметрами, влияющими на качество получаемых растворов.

Чтобы удовлетворять вышеперечисленным необходимым требованиям, источник питания должен обеспечивать:

- выходное напряжение в диапазоне $1 \div 10$ кВ;
- скорость зарядки конденсатора $1 \div 10$ мкс;
- энергию импульса тока $1 \div 10$ Дж;
- амплитуду импульса тока $0.5 \div 5$ кА;
- частоту следования импульсов $1 \div 100$ Гц;



Рисунок 2.3 – Высоковольтный блок питания SH-0105

Всем предъявляемым требованиям соответствует покупной высоковольтный блок питания Sh-0105, который показал себя как надежный прибор в условиях работы с высокой степенью помех, создаваемых импульсным разрядом. Внешний вид прибора показан на рисунке 2.3.

Управляемый высоковольтный блок питания SH-0105 представляет собой автономный импульсный стабилизатор напряжения/тока и предназначен для работы в составе экспериментального оборудования пользователя. Основные технические характеристики блока питания приведены ниже.

- диапазон регулирования выходного напряжения	0...+10кВ
- диапазон регулирования выходного тока	0...3 мА
- блок выдерживает короткое замыкание и дугу в нагрузке	- это штатные режимы
- переключение режимов стабилизации напряжения/тока	автоматическое
- максимальная выходная мощность	30 Вт
- разрядность встроенного цифрового вольтметра	-1999...+1999
- габариты:	240x290x90мм
- питание	220 В, 50 Гц

2.1.3 Электродная система

Исполнительные органы установки относятся к технике высокого напряжения и работают в весьма жестких условиях, когда не удается исключить вредное влияние очень больших динамических нагрузок, сильных электрических и магнитных полей, ультрафиолетового излучения, загрязнений и вредного влияния непосредственно рабочей среды на узлы установки. В таких условиях трудно обеспечить необходимую промышленную надежность и долговечность электродных систем. Следовательно, в целом надежность работы будет определяться надежностью и долговечностью электродных систем [69,70]. Кроме критерия надежности конструкция должна обеспечивать качество конечного продукта и высокую производительность.

В ходе работы был произведен поиск существующих решений, использующихся при похожих технологических процессах. Наиболее близким оказалась разрядно-импульсная технология [71,72]. Основной задачей электродов было высокоэффективное преобразование электрической энергии в работу пластической деформации заготовки, работу разрушения и т.п, а также разовому использованию электродов. Известно применение электродов для электроимпульсной обработки металлов с целью придания

обрабатываемой поверхности новых свойств [72]. Принципиальным оказалось то, что в результате поиска существующих решений в данной области не было найдено конструкций, в которых бы сами электроды являлись объектом обработки с целью получения электрическими импульсами высокого напряжения гидрозолей с заданными параметрами. В связи с этим было предложено ряд конструкторских решений, проведены исследования по доработке с целью решения поставленных задач. Проектирование электродной системы предъявляет требования к стабильности межэлектродного зазора на всем протяжении работы установки, возможности движения электродов друг относительно друга (обновление электродной поверхности), а также возможность обновления жидкости в разрядной области. Разработанные типы электродов представлены на рисунке 2.4 в порядке их эволюции. Ряд конструкторских решений был произведен с учетом опыта разработки электродов в наших прошлых работах [72-76], конструкции которых и способ обработки имеют соответствующий патент [71] связанный с очисткой тонких каналов.

В начале работы междуэлектродный зазор представляет собой две плоскопараллельные поверхности с зазором $50 \div 250$ мкм. После длительной работы в процессе эрозии поверхности электродов значительно развиваются, что вызывает ряд трудностей в процессе эксплуатации установки [77].

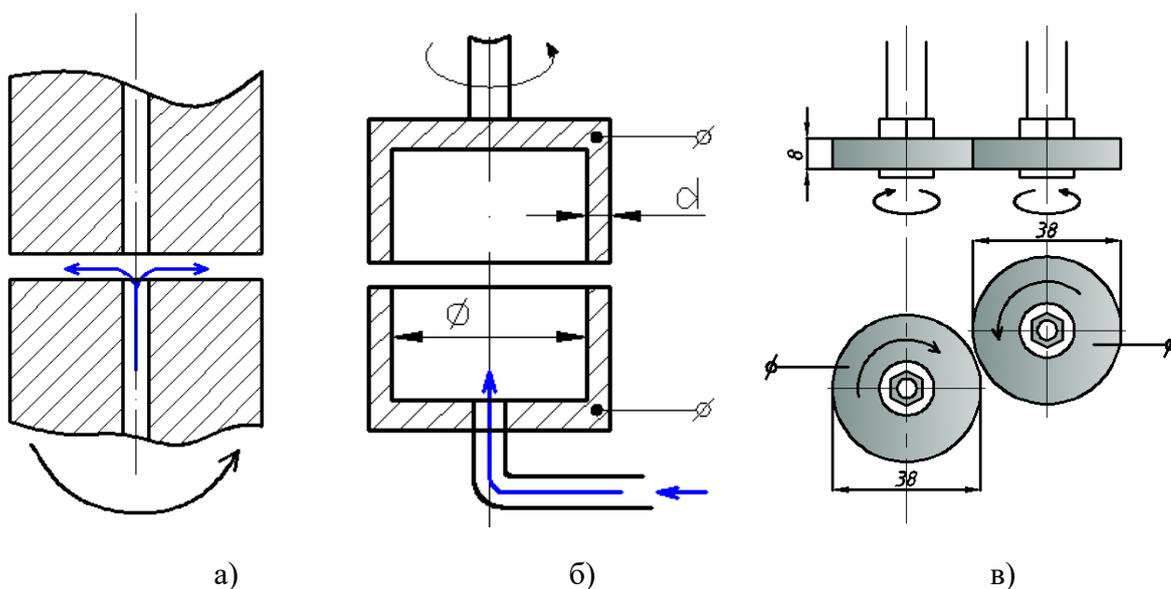


Рисунок 2.4 – Принципиальные схемы электродных систем различного типа

- а) Цилиндрические электроды с отверстием для прокачки жидкости.
- б) Электрод трубчатого типа
- в) Дисковые электроды.

Синими стрелочками отмечено направление движения жидкости в процессе прокачки через электрод, черными – направление движения электродов относительно друг друга.

Электроды реактора рисунке 2.4 а) выполнены в виде двух соосных цилиндров, один из которых вращается относительно другого. В точке возникновения и развития искры возникает гидроудар вследствие импульсно-возросшей температуры. Гидроудар производит механический отрыв выступающих элементов электрода, из-за чего нарушается работа разрядника (возможно короткое замыкание частицами между электродами) и происходит потеря материала, что является негативным фактором. Взаимное перемещение электродов в некоторой мере “сглаживает” эту проблему. Такая конструкция электродов позволила решить проблему приработки электродов, уменьшить высоту неровностей (острий) (см. рисунок 2.5), которые отламывались и в некоторых случаях образовывали капельную фазу в силу меньшего теплоотвода и высокого перепада напряженности у острий, насыщали коллоидный раствор крупными частицами серебра 1÷30 мкм (см. рисунок 2.6).

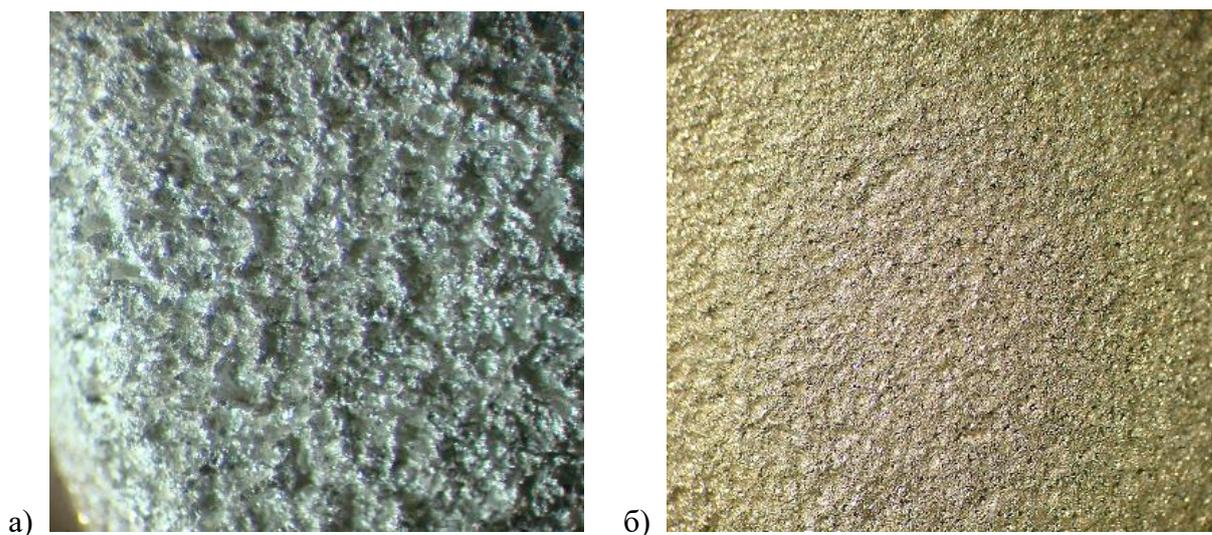


Рисунок 2.5 – Сравнение шероховатости приработанных электродов на примере серебра

а) с использованием вращения электродов относительно друг друга. Глубина разрядных кратеров ~ 200мкм.,

б) без использования вращения. Глубина разрядных кратеров ~ 50 мкм .

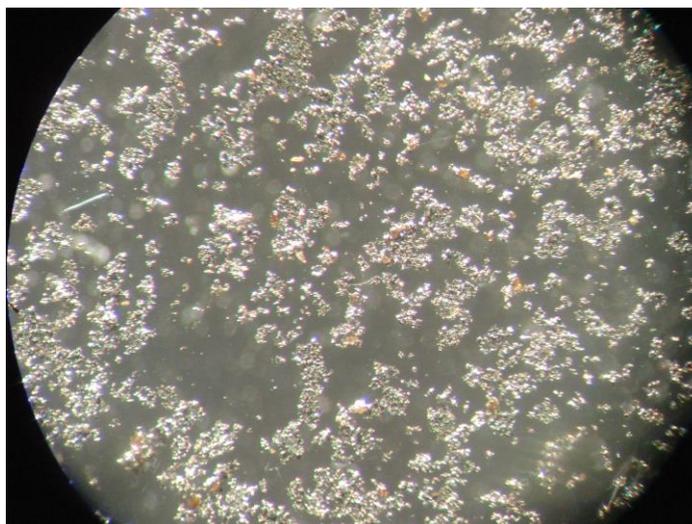


Рисунок 2.6 – Фото шлама образующегося в процессе работы реактора

Однако в такой конструкции электродов обнаружилась другая проблема. При рабочих величинах зазора $50\div 120$ мкм затруднен обмен рабочей и каждый последующий разряд происходит в коллоидном растворе высокой концентрации и иногда в присутствии крупных частиц серебра, которые приводят к замыканию межэлектродного зазора и нарушению оптимальных режимов работы разряда и как следствие неконтролируемому изменению параметров раствора. Один из возможных путей решения проблемы показан на рисунке 2.5 б). Здесь электроды выполнены трубчатыми, таким образом, уменьшена длина узкого канала протока рабочей жидкости, что сокращает время выноса продуктов эрозии из рабочей зоны и вероятность повторного пробоя в этом же месте. При внешнем диаметре электродов $D=15$ мм толщина стенки электрода составляла 3 мм. Однако при повышении частоты следования импульсов (увеличении производительности реактора) этот недостаток проявляется вновь. Решение этой проблемы оказалось возможным с помощью электродов, принцип действия которых поясняется рисунком 2.7 в). Боковые поверхности двух дисковых электродов выполнены из металла, образуют разрядный промежуток. Электроды приводятся во вращение отдельными моторами. Направление движения электродов встречное. Преимуществом электродов является то, что нет необходимости прокачивать через межэлектродный зазор рабочий раствор. Обновление рабочей жидкости в зазоре происходит за счет адсорбции жидкости на рабочей поверхности, вращающегося электрода и затягиванию её в межэлектродное пространство. Разрядный промежуток открыт и не требует дополнительных мер по обеспечению прокачки жидкости в разрядной области. Недостаток у этой системы проявился с течением длительной работы электродов. Возможные пропуски разрядов, неровности электродов при их изготовлении приводят к неравномерной эрозии электродов и как

следствие – биениям. Процесс развивается в сторону увеличения биений. Увеличение зазора вызывает увеличение пробивного напряжения и как следствие увеличение вкладываемой в импульс энергии в соответствии с формулой $E = \frac{CU^2}{2}$, что вызывает соответствующую эрозию и постепенное увеличение зазора в этой зоне. И наоборот, в секторе с меньшим зазором энергия разряда меньше, эрозия меньше. Таким образом, в процессе работы происходит наращивание неравномерности зазора по окружности электрода. Решением данной проблемы может служить автоматическая система контроля зазора.

В процессе эксплуатации электродов наибольшее предпочтение с точки зрения бесперебойности работы, качеству получаемого раствора, простоты реализации и изготовления конструкции было отдано в пользу электродов трубчатого типа с их дальнейшей доработкой. Изменение конструкции заключается в том, что один электрод выполнен в виде цилиндра, а второй состоит из нескольких секций (количество секций 2 или 4) с использованием системы прокачки жидкости в разрядной области. Фото рабочих электродов из серебра показано на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Фото готовых электродов

Рабочая часть электрода изготовлена из серебра высокой чистоты 99,99%. Верхний электрод выполнен в виде цилиндра, нижний электрод- цилиндр, разбитый на 4 секции с расстоянием между секциями 5мм

Следует отметить, что присутствие посторонних металлов, отличающихся от того, который будет диспергирован, в области соприкосновения рабочей жидкости негативно влияет на седиментационную устойчивость получаемого раствора. Установлено, что кроме металлов негативное воздействие может оказывать и ряд полимерных материалов “излучающих” в рабочую жидкость дополнительные примеси, дестабилизирующие в

дальнейшем гидрозоль. Выбор материалов при проектировании рабочей камеры должен учитывать эти факты. Решением может служить покрытие посторонних материалов специальным лаком.

Для разработанных электродов ресурс работы зависит только от эрозионной стойкости материалов. Наибольшим ресурсом обладают тугоплавкие материалы, такие как вольфрам.

В качестве материалов электродов были успешно испытаны следующие: Ag, Cu, Ti, Fe, Ni, Co, Zr, ZnO, Pt, W. Были проведены попытки получения растворов в режиме, когда металл одного электрода отличался от другого.

2.1.4 Система автоматического контроля разрядного промежутка

Для всех конструкций электродов существует задача регулирования и поддержания величины межэлектродного промежутка. По мере срабатывания электродов увеличивается зазор и затем прекращается пробой промежутка. Если при этом продолжается подача импульсов высокого напряжения на электроде, то при этом реализуется гальванический режим растворения электродов. Это приводит к неконтролируемому изменению состава коллоидного раствора. С другой стороны, при отсутствии разрядных импульсов на электродах процесс синтеза прекращается до тех пор, пока электродное пространство не изменится до значения пробойного напряжения, что требует сближения электродов.

Структурная схема устройства для автоматического контроля межэлектродного зазора представлена на рисунке 2.8



Рисунок 2.8 – Структурная схема системы автоматического контроля межэлектродного зазора

При увеличении разрядного промежутка вследствие эрозии электродов начинаются “пропуски” разрядных токовых импульсов, т.е. установленного рабочего напряжения на разрядном конденсаторе недостаточно, чтобы произошел пробой промежутка. В тоже время иницирующие импульсы продолжают поступать на высоковольтный коммутатор. Датчик разрядных импульсов (им может быть датчик тока, закрепленный на подводящих к электродам проводах, в частности пояс Роговского) информирует устройство сравнения об отсутствии разрядных импульсов на электродах, что служит сигналом для включения ходового двигателя подстройки зазора (Servo S 3003).

Для автоматического поддержания величины разрядного промежутка была разработана схема, показанная на рисунке 2.9.

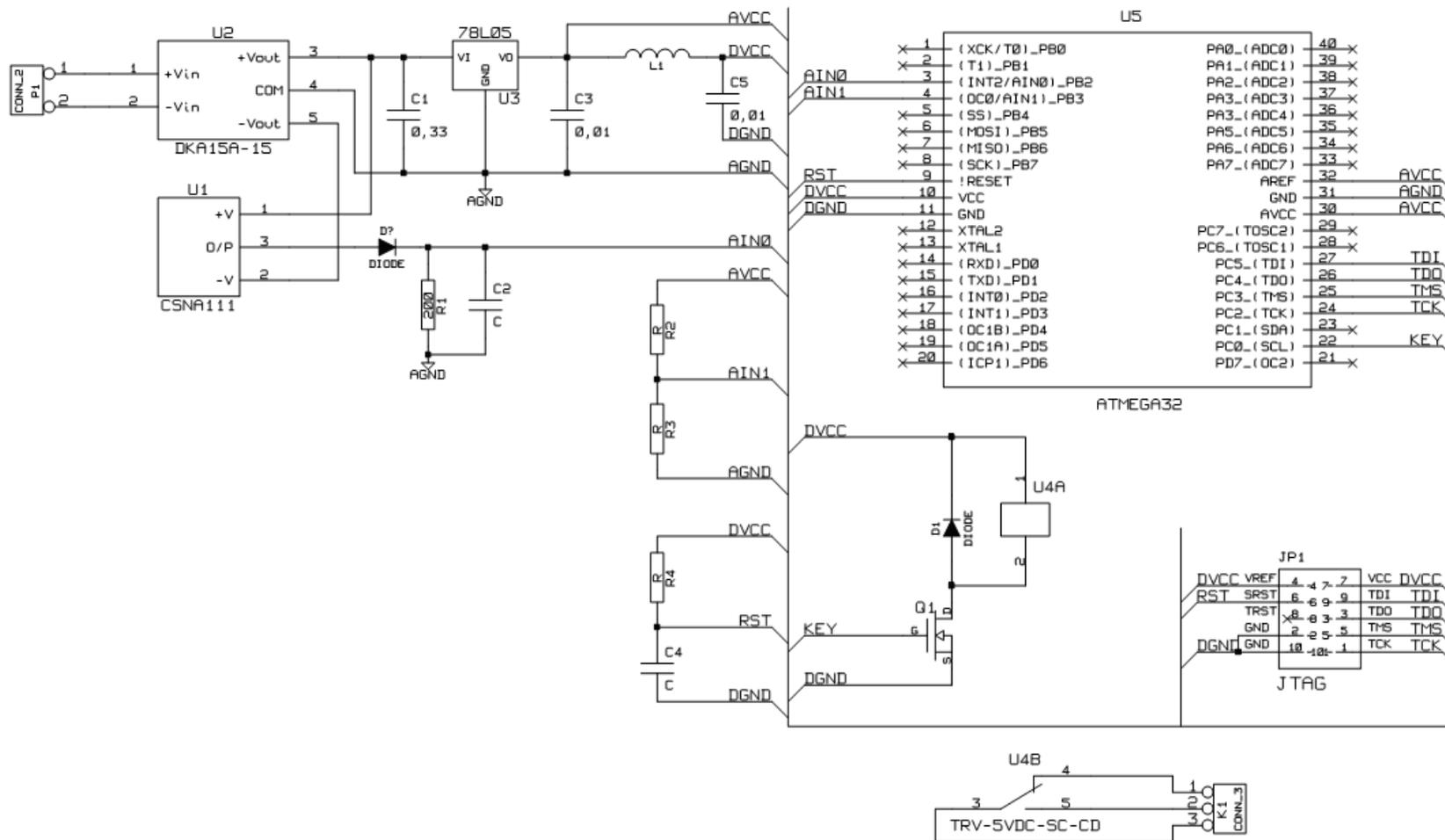


Рисунок 2.9 – Принципиальная электрическая схема совпадения автоматического контроля поддержания величины разрядного промежутка

Решением вопроса неизменности межэлектродного пространства может служить оптическая система измерения зазора и его автоматическое регулирование через приводы. Принцип действия данной системы поясняет рисунок 2.10.

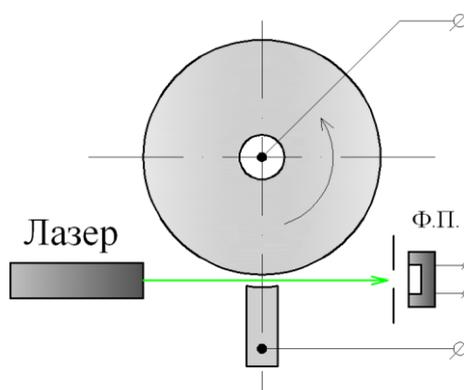


Рисунок 2.10 – Схема оптической системы измерения зазора.

Между двумя работающими электродами с исходным зазором ставится система излучатель-фотоприемник. Лазер и фотоприемник размещаются таким образом, чтобы луч источника проходил между электродами и попадал на фотоприемник. При заданной величине разрядного промежутка показания на фотоприемнике Ф.П. остаются неизменными. В процессе работы электроды изнашиваются, в результате чего разрядный промежуток увеличивается, изменение интенсивность излучения регистрируется фотоприемником. Данные с фотоприемника поступают на устройство сравнения, которое подает команду приводам о сближении электродов.

Для регулирования и поддержания зазора с точностью ± 5 мкм использовался электропривод с микрометрическим винтом, изображенным на рисунке 2.11. Датчиком величины зазора служит полупроводниковый лазер и фотоприемник с регулируемой диафрагмой. Датчик включен в цепь автоматического поддержания зазора в разрядном промежутке.

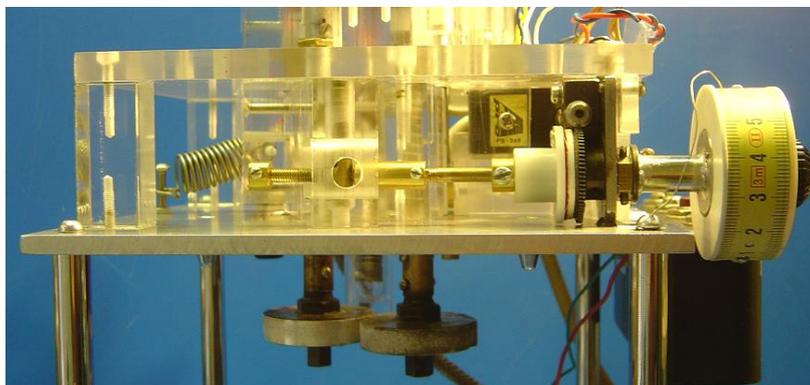


Рисунок 2.11 – Фото реактора, оборудованного электроприводом с микрометрическим винтом

2.1.5 Система прокачки жидкости

Как показала практика, необходимость прокачки жидкости связана с целым рядом факторов, влияющих как на бесперебойность работы реактора в целом, так и на качество получаемого продукта. Различные конструкции электродов при некоторых условиях работы допускают отсутствие такой системы (получении растворов с малой концентрацией наночастиц, процессов длительностью 5 минут и менее, режимы работы с малой частотой следования импульсов и др.). Но для достижения высокой производительности без систем прокачки обойтись не удается.

Для эксперимента по влиянию на электрические параметры разрядного контура высоких локальных концентраций в области межэлектродного пространства, разряды проводились в малых объемах. Электрод помещался в минимальный объем жидкости, прокачка которой не производилась. Из графика (см. рисунок 2.12) видно, что с увеличением количества импульсов, сопротивление разрядного промежутка всех испытываемых электродных систем из различных материалов (Cu-сталь, W-W, Ag-Ag) падает и соответственно падает пробивное напряжение. Отсюда следует необходимость использования обязательной прокачки жидкости в межэлектродном пространстве с целью поддержания U пробивного на неизменном уровне [74].

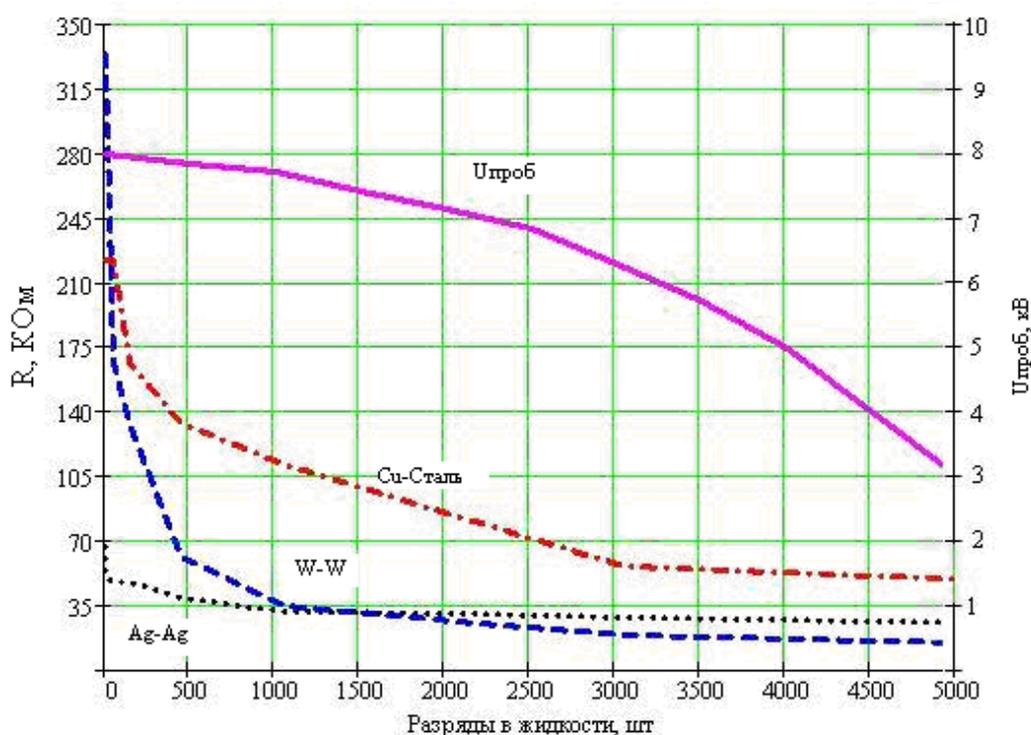


Рисунок 2.12 – Зависимость сопротивления и пробивного напряжения раствора (исходная жидкость – дистиллированная вода) от количества импульсных разрядов при фиксированных W , C и U

2.1.6 Высоковольтный коммутатор

Возможен без искровой режим работы разрядника, когда межэлектродный зазор превышает пробивное напряжение. Импульсы высокого напряжения продолжают действовать на электродах, вызывая электролиз рабочей жидкости. При этом реализуется гальваническое растворение металлических электродов. Окраска раствора принимает молочный оттенок. Седиментация такого раствора происходит намного быстрее.

Необходимо отметить, что высоковольтный электролиз с электродами из серебра пока слабо изучен. На состав и качество получаемых растворов оказывают влияние следующие параметры: длительность электролиза (длительность и стабильность рабочих импульсов), электропроводность воды, меняющейся в течение самого процесса, и т.д.

В реальном процессе, длящимся до $90 \div 120$ мин., имеет место смешение последних двух режимов. В результате чего состав коллоидного раствора меняется неконтролируемо. Меры, позволяющие решить эту проблему, обсуждаются ниже.

В процессе разряда в жидкости энергия, вложенная в разрядный промежуток расходуется по нескольким каналам: гальванические процессы в предпробойный период и в моменты пропуска разряда, ионизация и нагрев жидкости, образование дуги, оплавление и эрозия электродов, гидравлический удар вследствие резкого повышения давления в ядре разряда, излучение из горячей зоны разряда ($T = 20\,000 \dots 30\,000$ К). При формировании импульсов с помощью тиратрона на электродах в течение времени $T_{зар}$ присутствует высокое постоянное напряжение (рисунок 2.13), что вызывает гальваническое растворение электродов и неконтролируемое изменение состава раствора.

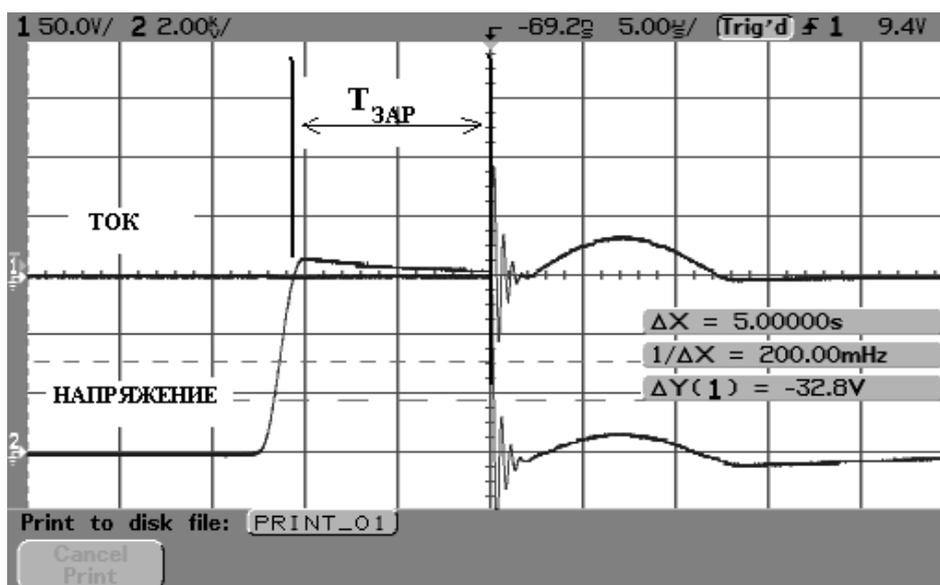


Рисунок 2.13 – Осциллограмма процесса разряда при коммутации тиратроном

С учетом этого фактора целесообразнее использовать другую схему заряда-разряда, показанную на рисунке 2.14, в которой процесс гальваники исключается использованием воздушного разрядника.

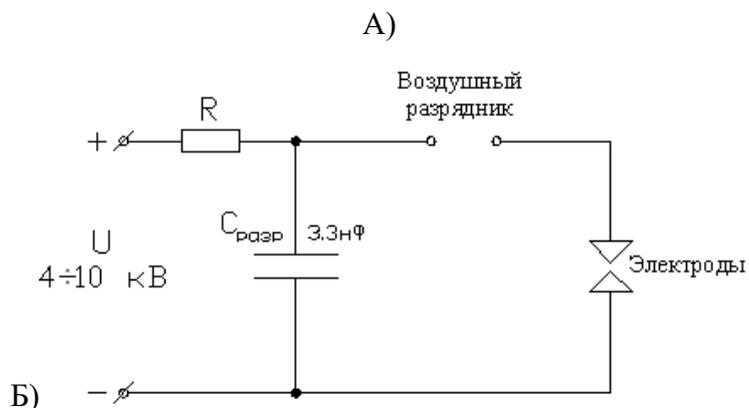


Рисунок 2.14 – Схема коммутации заряд-разряд с воздушным разрядником

Осциллограмма разряда при коммутации разрядного промежутка по схеме на рисунках 2.14 приведена ниже. Здесь отчетливо видно отсутствие временного интервала $T_{зар}$ во время которого происходят активные гальванические процессы.



Рисунок 2.15 – Осциллограмма разряда по схеме коммутации с воздушным разрядником

Новая схема коммутации позволила повысить стабильность получаемых растворов их повторяемость и качество. На старой схеме (с использованием тиратрона) максимальная стабильная (без выпадения в осадок 3 месяца) концентрация распыленного металла в растворе составляла 10 мг/л, новая схема позволила повысить этот показатель до 50 мг/л.

2.1.7 Система контроля технологического процесса по электрическим параметрам

При стабилизации основных рабочих режимов разрядника ($U_{ЗАР}$, $F_{ИМ}$) можно с определенной степенью точности считать фиксированной скорость генерации наночастиц (V_C) в рабочей среде. В таком случае остановка процесса производится в момент достижения раствором заданной концентрации.

$$\Delta t = K \cdot \frac{C_P}{V_C}, \quad (2.1)$$

где C_P - заданная концентрация раствора, мг/л

V_C - скорость генерации наночастиц, $\frac{мг}{л} \cdot мин$

K - коэффициент запаса, учитывающий случайные факторы $K \approx 1.01 \div 1.2$

(пропуски импульсов, колебания $Q_{ИМП}$)

Результирующая погрешность может достигать $\pm 15\%$ вследствие пропадания пробы и колебания параметров рабочей жидкости в разрядном промежутке.

Более точный контроль процесса возможен путем подсчета каждого токового импульса. При этом сигнал на счетчик поступает с датчика тока. Схема контроля технологического процесса по электрическим параметрам изображена на рисунке 2.16.

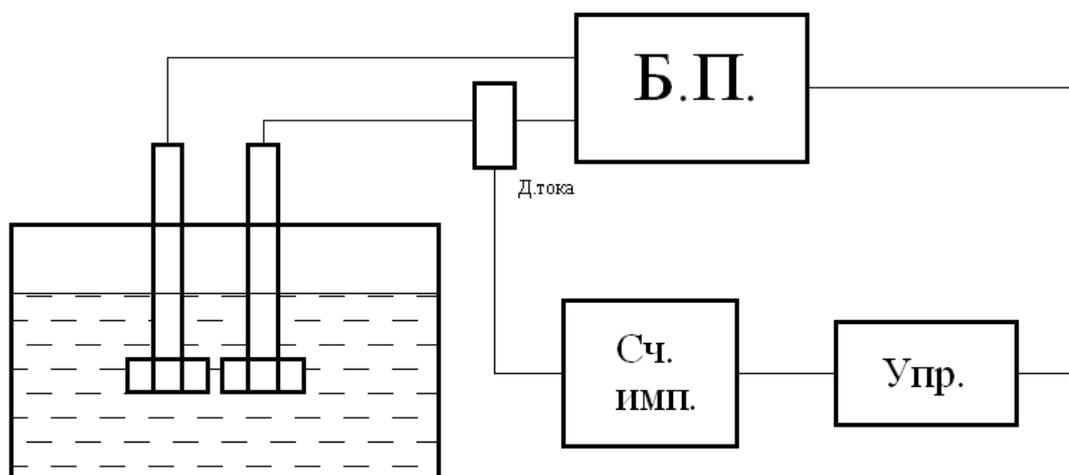


Рисунок 2.16 – Схема контроля технологического процесса по электрическим параметрам

При достижении на счетчике заданного числа импульсов (заданной концентрации) схема управления выключает Б.П. (блок питания), останавливая процесс. Применение такой схемы контроля позволило увеличить точность получения заданной концентрации до $\pm 10\%$

Погрешность рассмотренного метода, заключена в том, что время задержки момента пробоя рабочей жидкости меняется случайно в диапазоне $\Delta t_3 \approx (0,5 \div 1,5) \cdot 10^{-6}$ с. При этом количество энергии Q запасенное и затем выделившееся на разрядном промежутке варьируется, что не может быть учтено простым счетом импульсов (рис. 2.17).

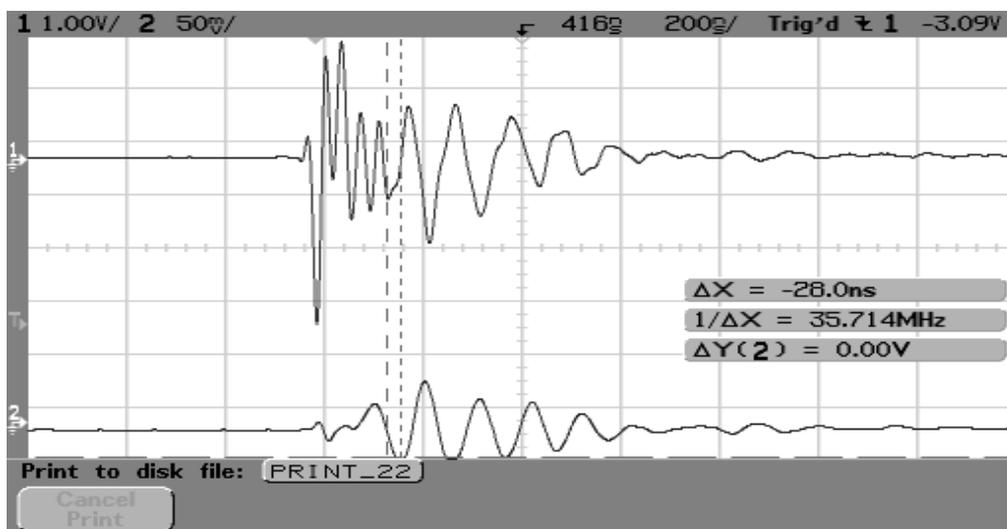


Рисунок 2.17 – Диаграмма тока и напряжения в разрядном контуре

В наших работах [8] было доказано, что количество инжестируемого металла за один импульс пропорционально вложенной энергии $Q = \frac{CU^2}{2}$. В этих условиях гораздо более точным представляется контроль количества электричества, затраченное в процессе генерации коллоидного раствора. Это было реализовано с помощью схемы на рисунке 2.18.

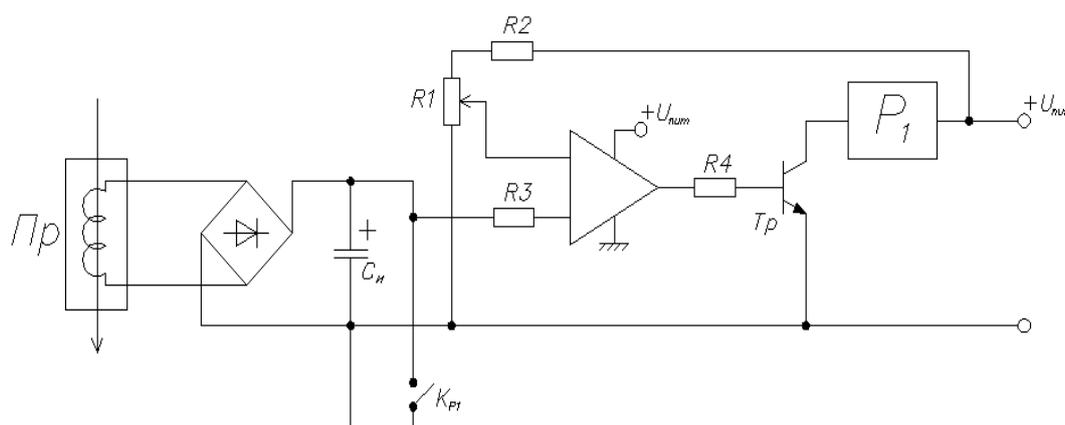


Рисунок 2.18 – Схема регулирования процесса на базе интегратора

Сигнал с датчика тока (Пр) детектируется и интегрируется конденсатором C_n . При достижении заданного уровня заряда схема сравнения через реле P_1 – останавливает процесс. Точность получения заданной концентрации при этом составляет $\pm 5\%$.

2.2 Исследование по отработке режимов получения наночастиц токопроводящих материалов в жидких средах с заданными параметрами

В виду того, что спектр материалов для получения наночастиц материалов, как и жидких сред, в которых они будут синтезированы, слишком достаточно велик, отработку режимов работы установки решено было проводить на серебряных электродах в дистиллированной воде. В исследовании при сохранении всех технологических параметров было решено выявить влияние следующих факторов на технологический процесс и качество получаемого продукта - длительность разрядного импульса, величина разрядного промежутка и амплитуда напряжения импульса.

Может показаться, что два последних фактора взаимосвязаны друг от друга и не требуют совместного исследования, но это не совсем так. В данном случае следует учесть, что напряжение разряда кроме пробивного напряжения в зазоре между электродами, находящимися в жидкой среде, определяется еще и напряжением, выставленным на воздушном разряднике. Это значит, что напряжение между электродами в случае малых межэлектродных расстояний будет определяться последним фактором. Энергия, накопленная на конденсаторе, будет постоянно одинаковой, но будет расходоваться в различных условиях пробоя жидкости.

Заключение о качестве раствора определялось исходя из его цвета, концентрационных параметров, седиментационной устойчивости. Подобные заключения были сделаны согласно многочисленным измерениям растворов и по распределению наночастиц по размерам, оптических спектральных характеристик, электронной микроскопии, по разработанным методикам контроля. Результаты измерений говорят, что цвет коллоидного раствора серебра может служить индикатором его качества (подробно изложено в следующей главе). Для выявления характера развития процесса снимались диаграммы напряжений и тока там, где это было необходимо. Основной задачей оптимизации режимов работы были: монодисперсность, седиментационная устойчивость растворов (более 6 месяце), высокая степень дисперсности ($1 \div 30$ нм).

Длительность разрядного импульса на макетном образце.

Длительность разрядного импульса изменялась путем включения в разрядный контур, показанный на рисунке 2.19, конденсаторов различной емкости от 250 нс при $C_p=330$ пФ до 1 мкс при $C_p=5800$ пФ.

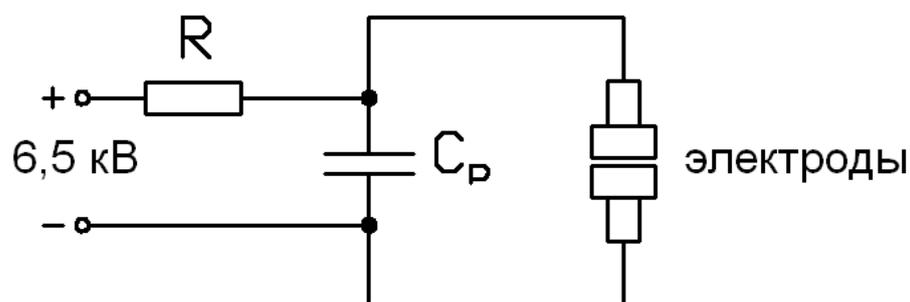


Рисунок 2.19 – Схема включения разрядного конденсатора

В ходе проведения эксперимента снимались осциллограммы тока и напряжения разрядного контура, представленные на рисунке 2.20. При этом было отмечено, что частоты автоколебаний изменялись от 3,8 МГц до 14 МГц. Длительность разрядного импульса сравнительно сильно изменялась до номинала конденсатора в 1770 пФ, после чего они были практически незаметны. Дальнейшие изменения формы затухающей синусоиды были связаны с частотой автоколебаний. При $C=1770$ пФ частота автоколебаний была $f=6.7$ МГц, $C=2500$ пФ - $f=5.9$ МГц, $C=2970$ пФ - $f=5.2$ МГц, $C=5800$ пФ - $f=3.8$ МГц.

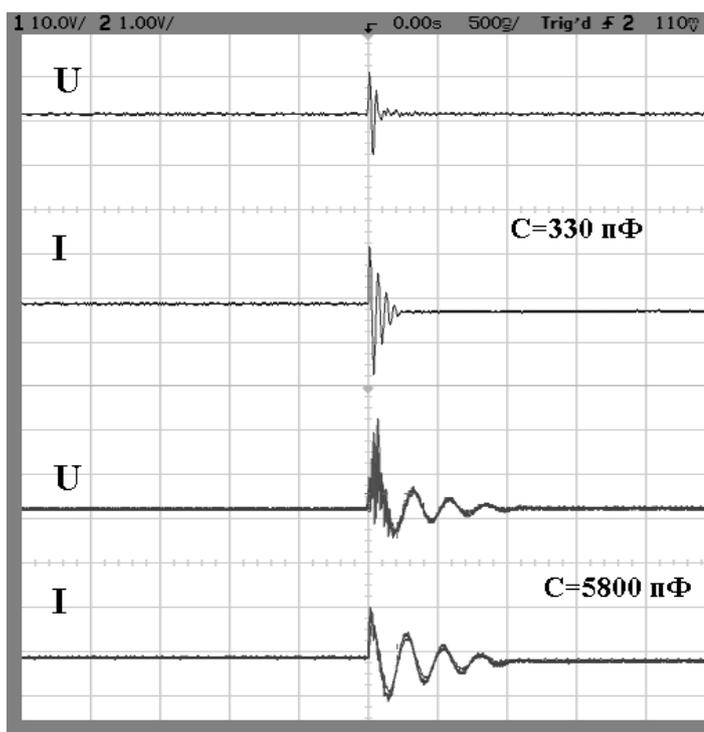


Рисунок 2.20 – Осциллограммы напряжения и тока для номинала разрядного конденсатора в 330 пФ и 5800 пФ

После проведения процесса контролировался рабочий раствор на цветность и концентрацию наночастиц серебра, а также седиментационную устойчивость во времени. Установлено, что по мере увеличения номинала конденсатора цвет получаемого раствора

менялся от светло серого к насыщенно желтому. Изменение цвета раствора показано на рисунке 2.21. Цвет, в частности раствора серебра, служит индикатором размеров и распределения наночастиц в гидрозоле. Оценка цветовых характеристик растворов дает приблизительную оценку параметров растворов, более точные методики контроля рассмотрены в следующей главе. Насыщенный желтый цвет говорит о том, что большая часть наночастиц имеет размер в диапазоне $1 \div 10$ нм с высокой монодисперсностью.



Рисунок 2.21 – Изменение цвета раствора в зависимости от номинала конденсатора (увеличение емкости от 330пФ - 5800пФ)

Изменение цвета от желтого к коричневому и затем серому свидетельствует о преобладании в растворе наночастиц с размерами от 50 нм и более. Растворы коричневого и серого цвета обладают широким распределением по размерам. Условия проведения эксперимента на примере одного из режимов показаны ниже.

Устанавливались следующие параметры:

Напряжение на электродах: 6,5 кВ

Размах тока: 500 А

Номинал разрядного конденсатора: 330пФ

Разрядный промежуток: 100 мкм.

Скорость вращения электродов: 50 об./мин.

Время проведения процесса: 5 мин.

Объем рабочей жидкости: 250 мл.

Полные результаты исследования приведены в таблице 2.1.

Вывод: Начиная с разрядной емкости 2500 пФ качество раствора становится приемлемым, седиментационная устойчивость раствора высокая, скорость роста концентрации высокая, распределение по размерам и высокая степень дисперсности оптимальные.

Полные результаты эксперимента приведены в Таблице 2.1.

Величина разрядного промежутка

Разрядный промежуток изменялся с помощью микрометрического винта с ценой деления 5мкм в пределах от 20 мкм до 140 мкм, с шагом в 20мкм. Выбор номинала разрядного конденсатора выбран по результатам предыдущего эксперимента.

Устанавливались следующие параметры установки:

Напряжение на электродах: 5 кВ

Номинал разрядного конденсатора: 2500пФ

Скорость вращения электродов: 50 обор./мин.

Время проведения процесса: 5 мин.

Объем рабочей жидкости: 250 мл.

Вывод: Начиная от разрядного промежутка от 60мкм до 100 мкм качество раствора становится приемлемым (седиментационная устойчивость и концентрация). Малые значения зазора приводят к генерации жидкости серого цвета с малой седиментационной устойчивостью. Зазор более 120 мкм приводит к появлению в растворе крупных (до 5мкм) фрагментов электрода при достаточно высоком качестве раствора [18].

Таблица 2.1 – Результаты эксперимента

	Режим 1	Режим 2	Режим 3	Режим 4	Режим 5
Номинал разрядного конденсатора, пФ	330	800	1300	2500	5800
Напряжение на электродах, кВ	6...7	6...7	6...7	6...7	6...7
Величина разрядного промежутка, мкм	100	100	100	100	100
Скорость прокачки жидкости между электродами, л/ч	10	10	10	10	10
Скорость вращения электродов, обор./мин.	50	50	50	50	50
Относительная концентрация, у.е.	301	308	316	326	334
Минимальный размер частиц, нм; центр распределения, нм; максимальный размер частиц, нм	100 300 500	20 50 80	10 30 50	1 10 20	1 10 20
Седиментационная устойчивость, нед.	0.5	1	2...3	40...60	> 10
Цветовые характеристики	Светло серый	Насыщенный серый	Насыщенный серый с легким желтым оттенком	Насыщенный желтый, прозрачный	Насыщенный желтый, прозрачный

Амплитуда напряжения разрядного импульса.

Амплитуда напряжения варьировалась высоковольтным блоком питания. Величину разрядного промежутка исходя из предыдущего эксперимента берем 100 мкм.

Устанавливались следующие параметры установки:

Номинал разрядного конденсатора: 2500 пФ

Скорость вращения электродов: 50 обор./мин.

Разрядный промежуток: 100 мкм.

Время проведения процесса: 5 мин.

Объем рабочей жидкости: 250 мл.

В ходе проведения эксперимента снимались осциллограммы тока и напряжения разрядного контура. После проведения процесса контролировался рабочий раствор на цветность и концентрацию наночастиц серебра, а также седиментационную устойчивость во времени.

Вывод: Изменение напряжения на разрядном контуре выявило зависимость концентрации раствора от напряжения на разрядном конденсаторе. С ростом напряжения скорость генерации раствора увеличивается. Граничными значениями являются $U > 7$ кВ при котором начинает проявляться образование крупной фракции эрозии электродов.

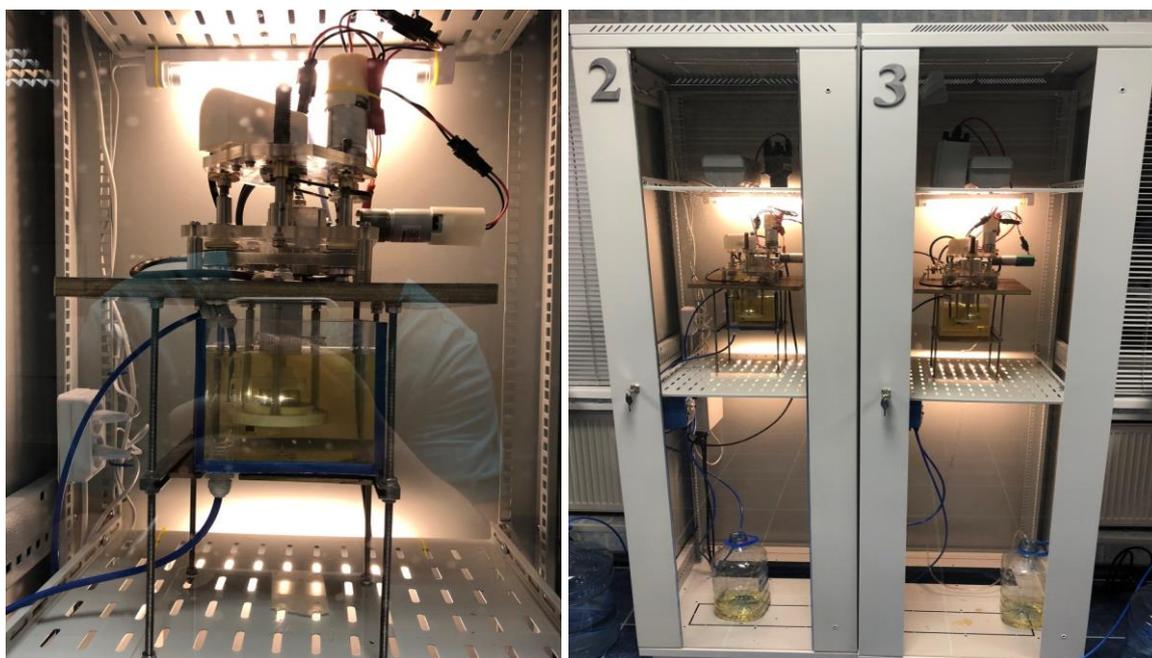
Оптимальный режим работы согласно исследованиям:

Номинал разрядного конденсатора..... 2500 пФ

Амплитуда напряжения разрядного импульса.....5 кВ.

2.3 Конструкторская реализация экспериментальной установки для генерации наночастиц в жидких средах и рекомендации для дальнейшего совершенствования

После проведения многочисленных экспериментом и исследований работы реактора, недостатки и замечания, относящиеся к работе реактора, были устранены. Окончательная конструкция реактора приняла вид, показанный на рисунке 2.22.



а

б

Рисунок 2.22 – Внешний вид реактора (а) и установки (б) для диспергирования токопроводящих материалов в жидких средах

Внутреннее содержание блока приводов и другие элементы реактора показаны на рисунке 2.23.

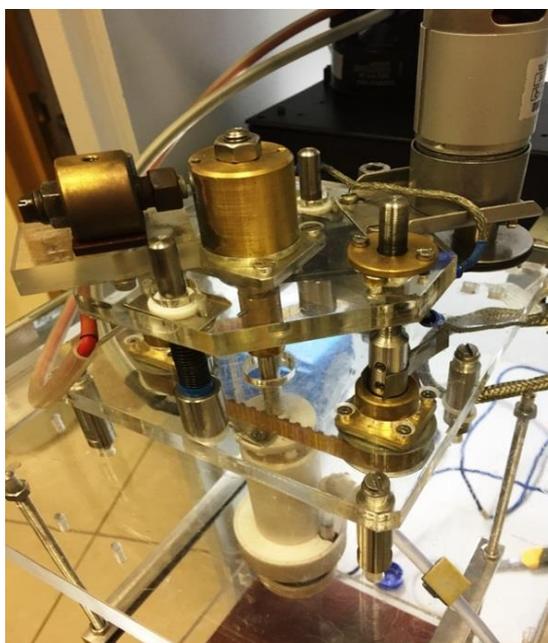


Рисунок 2.23 – Блок с приводами со снятым кожухом

Элементы и материал данного реактора были разработаны для работы в дистиллированной воде и различных спиртах. Для работы с более агрессивными жидкими средами следует выбрать соответствующие им материалы.

В системе прокачки жидкости следует использовать насосы, в конструкции которых на пути движения потока нет контакта с металлическими элементами и материалами, генерирующие в рабочий раствор какие-либо примеси. Самый простой вариант решения этой задачи, для дистиллированной воды, это использование перистальтического насоса с регулируемой производительностью, которые являются наилучшим выбором для использования в многочисленных процессах химических производств, подготовки и обработки воды (водоподготовка, очистка промышленных стоков, обеззараживание воды в плавательных бассейнах, дозация различных присадок, добавок, ароматизаторов, в системах охлаждения и оборотного водоснабжения) и прочих сферах деятельности.

Основные характеристики реактора и его производительности на примере диспергирования серебра отображены ниже.

Параметры установки:

1. Рабочее напряжение..... 5÷10 кВ
2. Энергия импульса..... 1÷5 Дж
3. Амплитуда импульса тока..... 0.5÷2 кА
4. Производительность реактора.....8-10 л/ч (концентрация 50 мг/л)

Для наращивания производительности, времени бесперебойной работы и реактора следует использовать готовые или изготавливать дополнительно надежные промышленные варианты элементов реактора. Конструкция реактора поддается масштабированию, однако целесообразным с точки зрения производительности сделать несколько реакторов питаемых и контролируемых от одного устройства.

2.4 Методика исследования параметров разряда в жидкости

2.4.1 Измерения и регистрация тока высоковольтных импульсов напряжения наносекундного диапазона

На практике измерение тока в цепи сводится к измерению напряжения, создаваемого этим током при прохождении через калиброванный шунт с известным сопротивлением R , или, в случае переменного тока, к измерению напряжения создаваемого этим током при воздействии его магнитным полем на калиброванную катушку индуктивности [80]. Измерения с помощью шунта применяются как для постоянного, так и для переменного (импульсного) тока, когда применять метод измерения тока по ЭДС магнитной индукции в катушке индуктивности сложно

реализовать в случае быстро изменяющегося тока [81].

При этом измеряемый ток определяется следующим соотношением:

$$\varepsilon = -M \frac{di}{dt}, \quad i(t) = -\frac{1}{M} \int_0^t \varepsilon(t) dt \quad (2.2)$$

где ε – ЭДС взаимной индукции между цепью измеряемого тока и катушкой индуктивности магнитного датчика, t – время.

Катушку индуктивности нагружают на интегрирующее устройство, напряжение на выходе которого $U_{\text{вых}}(t)$ пропорционально интегралу от $\varepsilon(t)$, а следовательно, и $i(t)$. Коэффициент передачи измерительной схемы $k_n = U_{\text{вых}}/i$ интегрирующего устройств, либо измерительная схема калибруется измерением $U_{\text{вых}}$ от точно известного тока I с дальнейшим сохранением геометрии измерительной и измеряемой цепи. Однако его уверенно можно использовать только при измерении микросекундных импульсов.

Методически целесообразно при измерении импульса тока наносекундного диапазона использовать безиндуктивные шунты в конструкции которых используют параллельно соединенные объёмные резисторы типа ТВО. Для наносекундных импульсов индуктивность стремится к пренебрежимо малой величине. (рис.2.24. б).

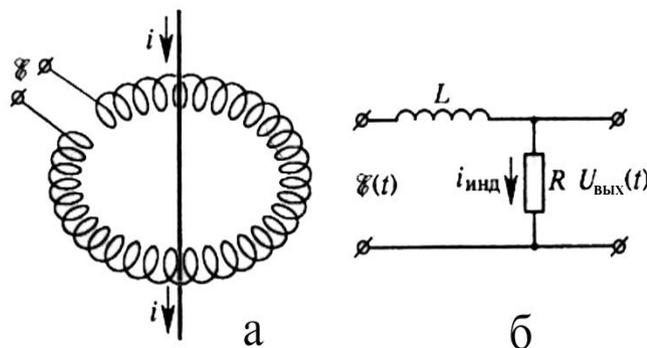


Рисунок 2.24 – Эквивалентная схема датчик тока на основе безиндуктивного шунта (б) и пояса Роговского (а, б)[20].

При измерении микросекундных импульсов можно использовать в виде интегрирующего элемента пояс Роговского (рис.24 а.б.) где применяют LR -цепочки, на которые замыкается измерительная катушка. В этом случае роль индуктивности L выполняет сама катушка индуктивности датчика, к выводам которой подключают резистор R . Падение напряжения на резисторе в таком случае определяется уравнением:

$$L \frac{di_{\text{инд}}}{dt} + Ri_{\text{инд}}(t) = \varepsilon(t), \quad (2.3)$$

где $i_{\text{инд}}$ – ток в катушке. Если R настолько мало, что первое слагаемое в (2.3) много

больше второго в течение всего времени измерения, то $i_{инд}$ можно найти по следующему уравнению:

$$i_{инд}(t) \approx \frac{1}{L} \int_0^t \varepsilon(t) dt = -\frac{M}{L} i(t),$$

$$U_{вых}(t) = Ri_{инд} = -\frac{MR}{L} i(t) \quad (2.4)$$

т.е. выходное напряжение пропорционально измеряемому току[82].

Для регистрации тока импульсного разряда в жидкости в данном случае использовался калиброванный широкополосный пояс Роговского, для измерения падения напряжения на резисторе R (рис. 2.24 б) использовался широкополосный двухканальный цифровой осциллограф с функцией записи результатов измерения фирмы Agilent Technologies модель 54621A с высоковольтным делителем напряжения фирмы Agilent Technologies N2771A (1000:1).

Градуировка пояса Роговского дала следующие результаты для микросекундных и субмиллисекундных импульсов.:

$$I = 22,8 \cdot U_{изм}. \quad (2.5)$$

2.4.2 Исследование структуры разрядного импульса на опытном образце.

Осциллографические измерения параметров разряда в жидкости проводились при помощи осциллографа Agilent с полосой пропускания сигнала 60 МГц. В качестве датчика тока использовался пояс Роговского. Для измерения напряжения – высоковольтный делитель 1:1000. Основными разрядными емкостями служили безындукционные конденсаторы. Индуктивность разрядного контура, включающая L кабеля и коаксиального разрядника $1,5 \cdot 10^{-5}$ мкГн. Разрядный промежуток 0,1мм. Рабочая жидкость – дистиллированная вода. 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 безындуктивных резисторов $R \approx 1$ Ом типа ТВО 2, спаянных параллельно.

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 О. При измерениях использовался осциллограф типа TDS2014С и стандартный делитель напряжения типа Р6015А. 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 рисунке 2.25

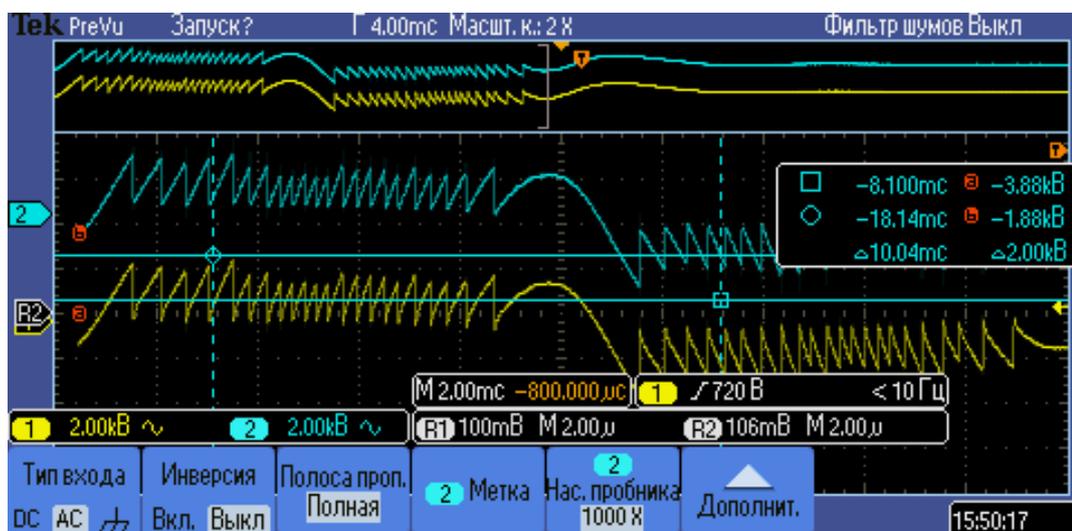


Рисунок 2.25 – Характерная осциллограмма напряжения на конденсаторе С при пробое воздушного разрядника

Из осциллограммы на рисунке 2.25 видно, что на каждой полуволне 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 [67]. Частота срабатывания разрядника составляет $f \approx 25 \times 100 = 2.5$ кГц. Вследствие срабатывания воздушного разрядника формируется импульс напряжения [6] с временем нарастания $t \approx 10$ нс, который подается на вращающиеся серебряные электроды разрядной камеры КР [66]. Осциллограмма импульса представлена рисунке 2.26.

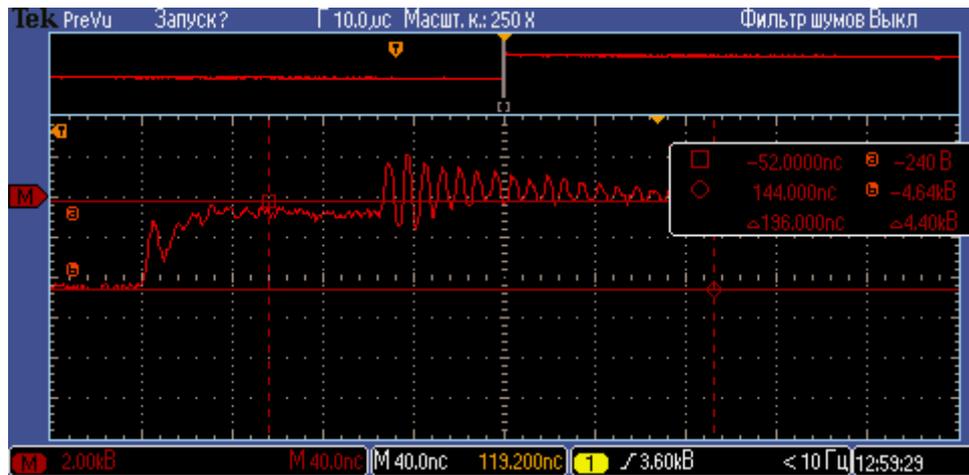


Рисунок 2.26 – Осциллограмма импульса напряжения, формируемого при срабатывании воздушного разрядника

Из осциллограммы на рисунке 2.26 видно, что амплитуда импульса $U_{и} \approx 4,6$ кВ. Спустя время запаздывания $t_{з} \approx 100$ нс возникают затухающие колебания из-за пробоя между электродами разрядной камеры КР.

Осциллограмма импульса напряжения U_{R2} , зарегистрированного на измерительном резисторе R_2 при пробое между вращающимися серебряными электродами разрядной камеры КР, представлена на рисунке 2.27.



Рисунок 2.27 – Осциллограмма импульса напряжения U_{R2} , зарегистрированного на измерительном резисторе R_2 при пробое между электродами разрядной камеры КР

Форма осциллограммы 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 $f_{з} \approx 125$ МГц. Оценка [9] индуктивности разрядного контура L проводилась согласно выражению (1):

$$L = \frac{1}{4\pi^2 f^2 C} \quad (2.6)$$

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

$$R_k = \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (2.7)$$

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

Анализируя осциллограммы (рисунки 3, 4) 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

2.4.3 Техничко-экономические параметры

Определение производительности системы

Под производительностью системы среды будем понимать массу вещества, которая отделилась от электрода вследствие прохождения через него электрического заряда Q равного 1 Кл.

Расчет электрического заряда Q проводился последующим образом. На рисунке 2.28 изображен график зависимости тока одного импульса от времени.

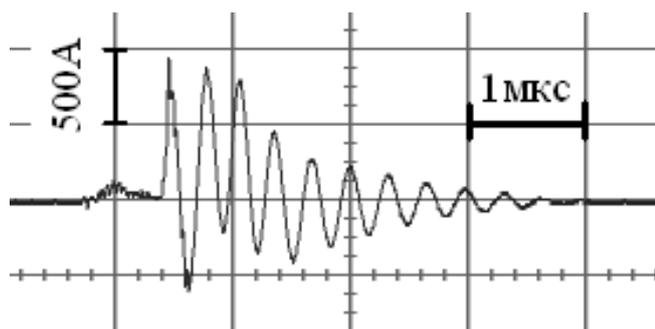


Рисунок 2.28 – График зависимости величины тока разряда от времени

Этому импульсу соответствует выделение вещества с электрода. Причем каждой положительной полуволне токовой кривой соответствует свой «кратер» на поверхности положительного электрода [79]. На рисунке 2.29 представлена поверхность электрода после единичного импульса.

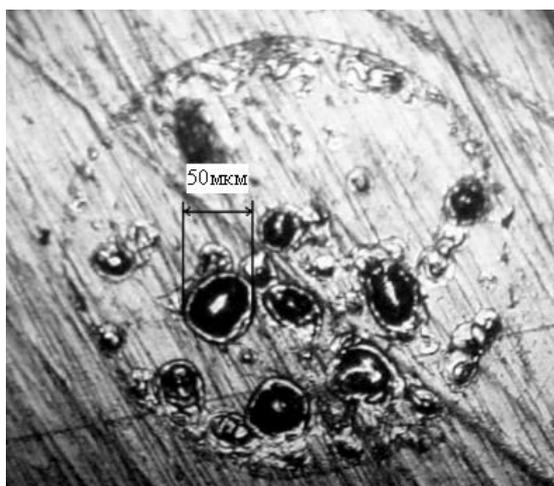


Рисунок 2.29 - Поверхность электрода после единичного импульса

Посчитав площадь первой полуволны и объем самого большого «кратера», мы сможем сопоставить количество электричества с массой вещества, выделяющейся с электрода.

Аппроксимируем форму первой полуволны до треугольной. Площадь треугольника равна:

$$S = \frac{1}{2} a h_a, \quad (2.8)$$

где a – сторона треугольника, h_a – высота, проведенная к этой стороне.

Так как заряд $Q = I \cdot t$, то площадь треугольника и будет равняться заряду первой полуволны. За сторону треугольника принимаем время полуволны, за высоту - величину тока. Получаем:

$$S = Q = \frac{1}{2} \cdot 900 \cdot 0,2 \cdot 10^{-6} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ Кл} = 90 \text{ мкКл}. \quad (2.9)$$

Теперь вычислим объем, который выделился с электрода за время первой токовой полуволны. Диаметр кратера равен 50 мкм, глубину можно приближенно определить по фотографии, она равна 5-6 мкм. За форму «кратера» условно примем конус. Посчитаем его объем:

$$V = \frac{1}{3} S_{\text{осн}} H = \frac{1}{3} \pi \cdot R^2 \cdot H = \frac{1}{3} \cdot 3,14 \cdot (25 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-6} = 3,2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3 \quad (2.10)$$

Масса серебра будет равна:

$$m = \rho V = 10500 \cdot 3,2 \cdot 10^{-15} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ г} = 0,03 \text{ мкг}. \quad (2.11)$$

Следовательно, теперь можно посчитать, сколько граммов вещества выделится за 1 Кл количества электричества. Назовем этот параметр производительностью системы Π .

$$\Pi = \frac{m}{Q} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ г} / \text{Кл} = 0,33 \text{ мг} / \text{Кл}. \quad (2.12)$$

Иногда удобнее оперировать обратной величиной:

$$\frac{1}{\Pi} = \frac{Q}{m} = 3000 \text{ Кл} / \text{г} = 3 \text{ кКл} / \text{г}. \quad (2.13)$$

Если посчитать таким же образом суммарную площадь всех импульсов, то мы получим количество электричества, выделяемое за один импульс (для $C = 0,0022$ мкФ и $U = 8$ кВ):

$$Q = 560 \text{ мкКл}. \quad (2.14)$$

Масса выделившегося металла за один импульс будет равна:

$$m = \Pi \cdot Q = 0,18 \text{ мкг} / \text{имп}. \quad (2.15)$$

Определение удельной энергии разряда.

Далее были проведены вычисления удельной энергии разряда, как одного из основных параметров, определяющих производительность установки.

Измерения энергии в разряде производились с помощью программы MathCAD. Для этого измерения тока и напряжения на цифровом осциллографе сохранялись в формате электронных таблиц, после чего загружались в программу и там строились графики. Осциллограммы зависимости величины тока и напряжения разряда от времени показаны на рисунке 2.30.

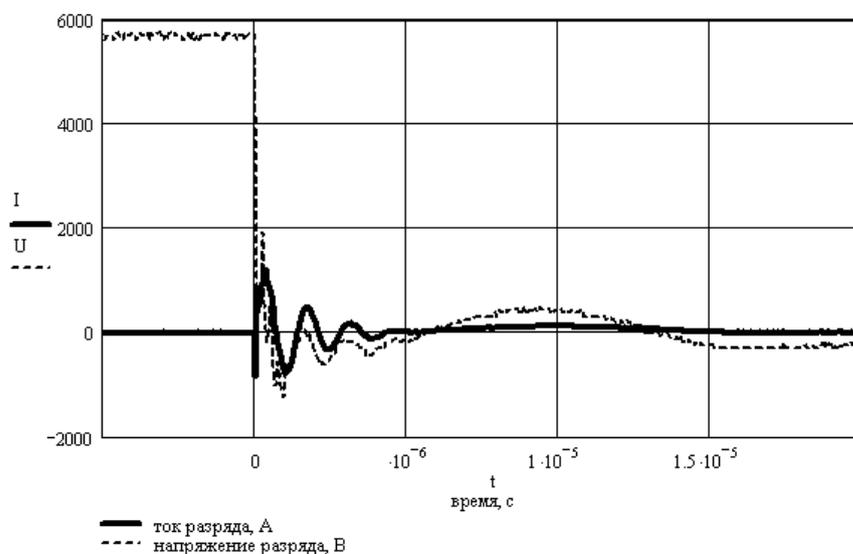


Рисунок 2.30 – Осциллограммы зависимости величины тока и напряжения разряда от времени

Энергия в импульсе рассчитывалась, как интеграл от произведения тока и напряжения разряда:

$$W = \int I(t) \cdot U(t) dt \approx 1,082 \text{ Дж} \quad (2.16)$$

Сопоставим эту величину с массой материала электрода, которая выделяется с его поверхности при прохождении одного импульса. Имеем 0,18 мкг/имп и 1,082 Дж/имп, следовательно, при приложении энергии в 1 Дж, с электрода выделится 0,166 мкг.

Обратная величина будет вложенной энергией, рассчитанной на 1 мкг:

$$E_0 = 6,02 \text{ Дж/мкг}. \quad (2.17)$$

Рассчитаем теперь количество вложенной энергии для получения раствора:

$$E = cE_0. \quad (2.18)$$

По этой формуле можно получать вложенную в разряд энергию для получения растворов различной концентрации. Так, например, для раствора с концентрацией 1 мг/л $E = 6,02 \text{ Дж/мл}$.

2.5 Выводы

1. Разработана лабораторная установка для диспергирования токопроводящих материалов в жидкой среде импульсно дуговым методом.

2. Разработаны и исследованы различные типы электродных систем для диспергирования в жидкой среде. Показано, что в ходе работе для достижения высокой производительности и бесперебойной работы установки требуется осуществлять прокачку жидкости в разрядном промежутке, а также вращать электроды относительно друг друга. Установлено что для автоматизации процесса необходимо вводить систему автоматической подстройки разрядного промежутка.

3. Исследованы и выбраны коммутационные схемы высоковольтного напряжения на разрядный промежуток. Показано, что коммутация с помощью воздушного разрядника исключает гальванические процессы в процессе работы установки, негативно влияющие на временную стабильность растворов.

4. Предложена методика контроля технологического процесса синтеза дисперсий по электрическим параметрам.

5. Проведены исследования по отработке режимов работы установки. Найдены оптимальные режимы работы установки для получения высокодисперсных растворов: рабочее напряжение 6 кВ, емкость разрядного конденсатора 2500 пФ, величина разрядного промежутка 100 мкм.

6. Показано направление и методы решения с целью дальнейшей доработки

реактора в сторону большей производительности и замечания относительно материалов реактора для различных жидких сред.

В ходе исследования использовались традиционные методы контроля таких параметров как концентрация раствора, так и новые предложенные в работы. Достоверность результатов достигалась путем использования сверхточной аппаратуры и методик измерения. Исследования степени дисперсности получаемых наночастиц, а также их распределения размерам проводились по самым современным методикам на самом современном оборудовании: электронная сканирующая и просвечивающая микроскопия (Joel JEM 2100, Zeiss EVO 40), сканирующая туннельная микроскопия (НТК СТМ “Умка”), зета-сайзер (Malvern Zeta Sizer Nano ZS, Photocor Complex), спектральные характеристики растворов (Varian B.V. Cary-5000, Hitachi U-3400, WTW Photolab 6600 UV-VIS). Для достоверности результаты экспериментов проводились на разных приборах и проверялись по разным методикам.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКИХ СРЕД, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОВОЛЬТНЫМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ

3.1. Измерение концентрационных параметров раствора

3.1.1 Метод взвешивания сухого осадка

Методика основана на измерении массы металлического серебра, оставшегося после выпаривания определенного объема готового коллоидного раствора серебра.

Для измерения массы оставшихся после выпаривания частиц серебра используются аналитические весы фирмы Adventure модель RV-64 с дискретностью отсчета 0,1 мг. Максимальная взвешиваемая масса - 60г.

Объем выпариваемого коллоидного раствора берется 1000 мл (1000 см³). При ожидаемой концентрации ~ 10 мг/л сухой остаток ~ 10 мг будет измерен с погрешностью не более 5%.

Для достижения более точных значений измерения проводились на растворах с более длительным временем работы установки и, следовательно, большей ожидаемой концентрацией в конечном растворе (200мг/л). После была получена информация о производительности лабораторной установки по диспергированию токопроводящих материалов. Для Ag эта величина составляет 1000 мл раствора с концентрацией 50мг/л за 15 мин работы установки в стандартных режимах работы. В дальнейшем метод взвешивания сухого осадка использовался для тарирования некоторых методов контроля, разработанных в процессе исследования (например, контроль по затуханию лазерного луча).

Другим способом измерения концентрации раствора с использованием аналитических весов может быть метод взвешивания самих электродов до работы и после работы реактора. Эта масса, отнесенная к объему используемой дистиллированной воды, дает нам значение концентрации коллоидного раствора. Поскольку согласно ГОСТ 6709-72 на технические условия дистиллированной воды допускает наличие сухого остатка в воде не более 5мг/дм³, для точных результатов следует отдельно выпарить исходный раствор и взвесить сухой остаток, чтобы при дальнейших измерениях вычесть его из общего результата. Следует отметить, что часть серебра с электродов расходуется на образование крупной фракции 1-10 мкм (отлом от электрода небольших фрагментов под действием мощного динамического давления развивающегося при разряде[6-8]). Процент которого зависит от режимов работы. При оптимальном режиме работы он не превышает

5% (шлам со дна кюветы взвешивался отдельно). Данный метод наиболее технологичен и быстро предоставляет информацию о производительности установки и изменениям в режимах ее работы.

3.1.2 Методы контроля концентрации коллоидного раствора

Наиболее удобны для организации контроля параметров коллоидных растворов *in situ* их оптические характеристики. Анализ спектров поглощения коллоидного раствора серебра, представленных на рисунке 3.1, показывает, что характерными участками являются длины волн $\lambda = 390-440$ нм [76-80, 94].

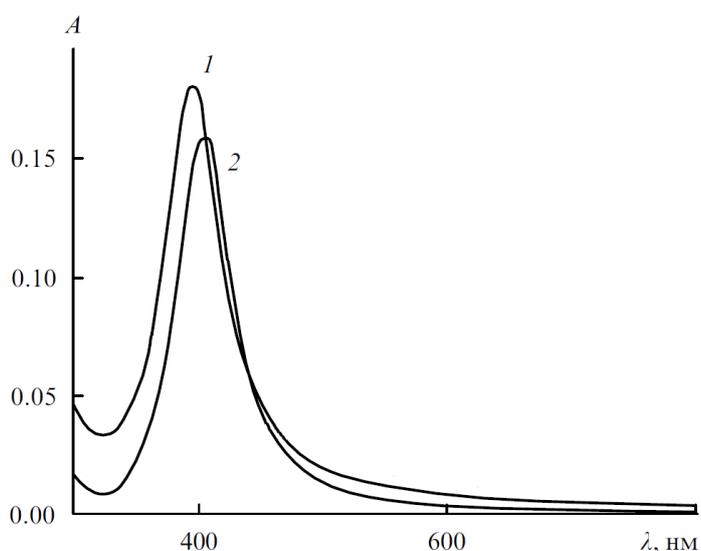


Рисунок 3.1 – Спектр поглощения раствора коллоидного серебра
1- концентрация раствора 20 мг/л; 2- концентрация раствора 10 мг/л

Кроме того, проявляется довольно сильная зависимость спектра поглощения в указанном диапазоне от размеров наночастиц. В этих условиях будет более правильно для контроля плотности раствора использовать более длинноволновую часть спектра, не проявляющую зависимость величины поглощения от длины волны. Нами были выбраны в качестве источника света полупроводниковые лазеры с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Схема контроля показана на рисунке 3.2.

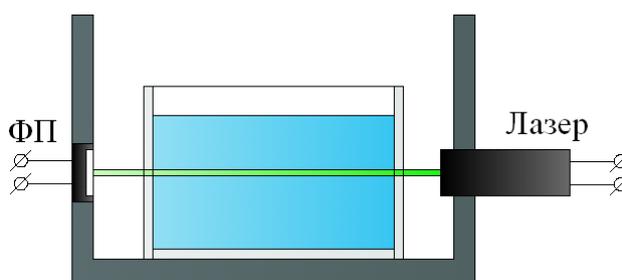


Рисунок 3.2 – Схема устройства контроля концентрации по затуханию лазерного луча. ФП- фотоприемник

Метод основан на измерении затухания луча лазера при прохождении через раствор. Затухание лазерного луча при прохождении через коллоидный раствор серебра показан на рисунке 3.3.

Измерение проходит по следующей схеме.

1. Включается лазер, в течении 5 мин выходит на рабочий режим (стабильность интенсивности свечения).
2. К фотодатчику на другом конце подключается измерительное оборудование, например, цифровой мультиметр (Unit UT70B). Регистрируется исходное значение датчика.
3. Контролируемый раствор заливается в кюветы и устанавливается между лазером и фотоприемником.
4. Показания с датчика регистрируются.

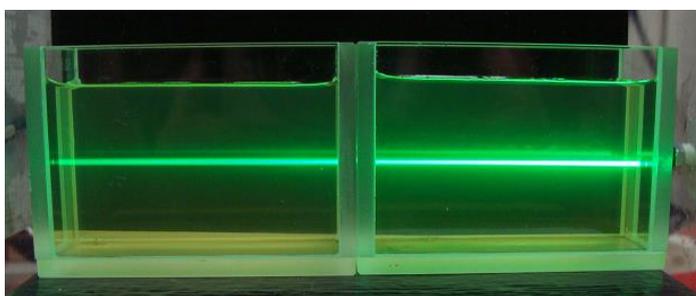


Рисунок 3.3 – Затухание лазерного луча при прохождении через коллоидный раствор серебра

Для калибровки метода использовались растворы с заранее известными концентрационными параметрами (измерения со взвешиванием электродов). После чего была выведена зависимость коэффициента затухания от концентрации раствора график представлен на рисунке 3.4.

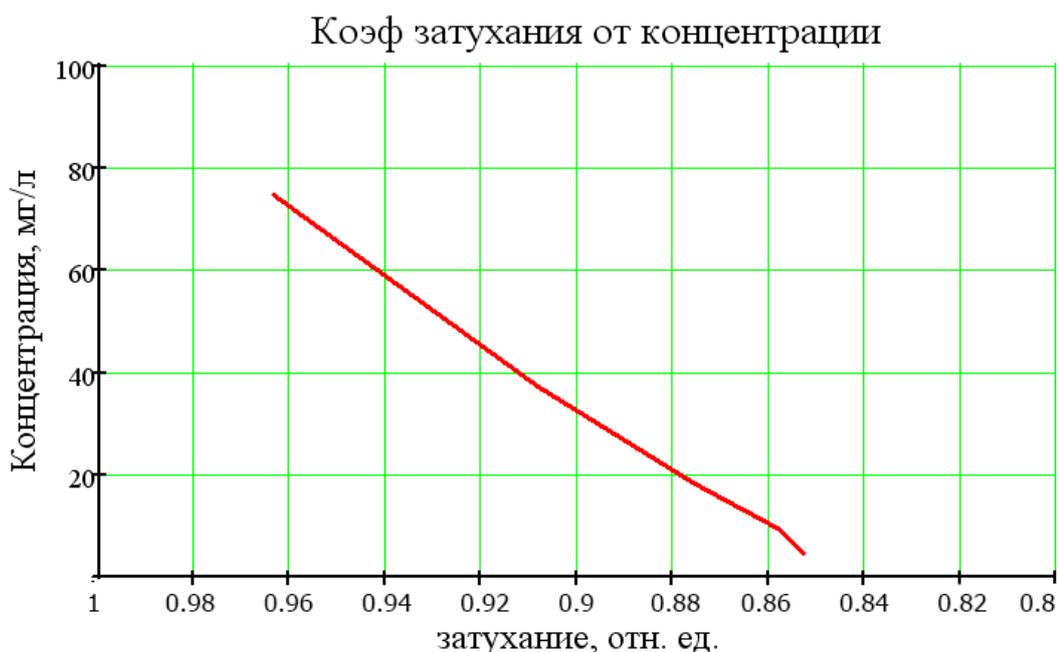


Рисунок 3.4 – График зависимости плотности раствора от затухания луча

Для дальнейшей работы нахождение концентрации проводилось по этому графику и время на измерение не превышало 2 минут.

3.1.3 Метод измерения интенсивности опалесценции и подсчета частиц

В настоящее время наиболее распространенными методами контроля формы, размеров и структуры коллоидных частиц являются оптические методы контроля. Грубые дисперсные системы обычно исследуют с помощью обычного оптического микроскопа. Высокодисперсные системы характеризуются размерами в пределах 1-200 нм, что менее длин волн видимого спектра и потому неразрешимы в обычные оптические микроскопы. Поэтому для наблюдения таких частиц используют метод опалесценции, заключающийся в том, что наночастицы взаимодействуют со световой волной и рассеивают ее в направлении перпендикулярном первоначальному. При этом, поскольку размер коллоидных частиц обычно меньше половины длины волны света, они воспринимаются визуально в виде светящихся точек, всегда находящихся в более или менее оживленном движении. Причем наименьшей интенсивностью опалесценции обладают частицы наименьших размеров. Отсюда необходимость сильных источников света. В нашем случае в качестве источника света использовался полупроводниковый лазер с длиной волны $\lambda=532$ нм и мощностью излучения $P_{изл} = 20 мВт$. Согласно [84,85] с помощью ультрамикроскопа можно наблюдать металлические наночастицы начиная от 2-5 нм.

Опалесценция коллоидных растворов положена в основу метода прямого счета наночастиц в растворе. Схема установки и фото показаны на рисунках 3.5 и 3.6. В

установке реализован принцип ультрамикроскопа. В микроскоп встроена видеокамера (DCM300), которая при использовании прилагаемой программы обработки изображений (ScorePhoto) позволяет выполнить прямой подсчет количества частиц в известном объеме раствора, далее по формуле (3.1) рассчитывается концентрация металла в коллоидном растворе в мг/л. Размер частиц взят и усреднен согласно снимкам с электронного микроскопа.

$$C = \frac{m_{Ag}}{V_{H_2O}} = \frac{N \cdot \frac{\pi d^3}{6} \cdot n}{\frac{\pi D^2}{4} \cdot l} = \frac{N \cdot d^3 \cdot n}{D^2 \cdot l} \cdot \frac{2}{3} \quad (3.1)$$

где N- число частиц, подсчитанных программой в поле зрения

d- средний диаметр наночастиц (задан $d=50\text{нм}$)

n- плотность серебра ($n=10 \text{ г/см}^3$)

l- длина луча лазера, в котором произведен подсчет частиц.

D- диаметр луча лазера.

При расчете необходимо соблюдать размерность: $1\text{нм} = 10^{-7} \text{ см}$, $1\text{мм} = 10^{-1} \text{ см}$

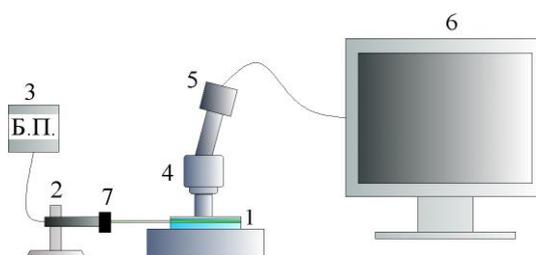


Рисунок 3.5 – Установка для контроля концентрации коллоидных растворов методом опалесценции

1- Кювета с исследуемым раствором; 2- Лазер; 3- Блок питания лазера; 4- Микроскоп; 5- Видеокамера цифровая; 6- персональный компьютер с программой для обработки изображения; 7- Устройство развертки лазерного луча

Фото разработанная установки для контроля коллоидного раствора серебра показана на рисунке 3.6.

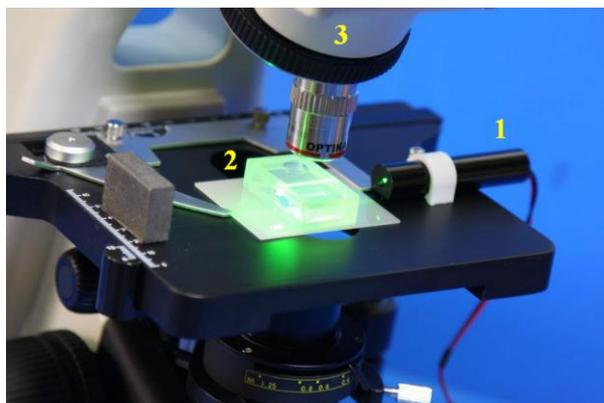


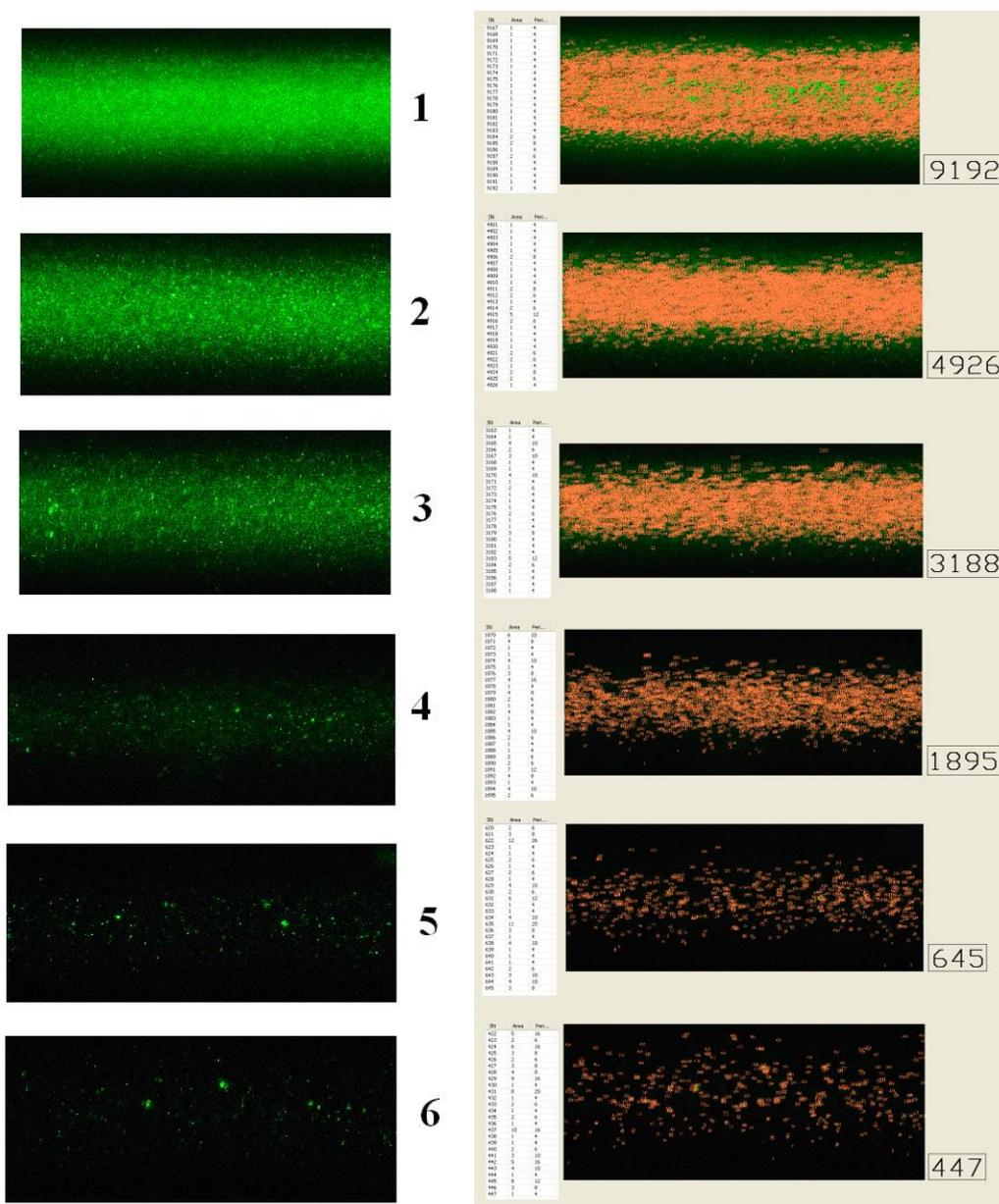
Рисунок 3.6 – Установка для контроля коллоидного раствора на базе микроскопа Optika DM-20

1. Источник света – лазер полупроводниковый $\lambda=532$ нм, $P_{изл} = 20 мВт$; 2. Кварцевая кювета с исследуемым раствором; 3. Микроскоп со встроенной цифровой фотокамерой

Принцип работы и порядок измерения заключается следующем. В кварцевую кювету наливают исследуемый раствор. Ставят ее под микроскоп настроенный на увеличение ~ 100 крат. Включают лазер (ожидают, пока его интенсивность не станет стабильной) и ставят кварцевую кювету таким образом, чтобы луч лазера, проходящий через раствор, был четко виден в микроскоп. Затем изображение фотографируют с помощью встроенного программного обеспечения в цифровую камеру или с использованием программы ScopePhoto. Полученный фотоснимок обрабатывают в специализированной программе ScopePhoto, где есть возможность подсчета частиц на фотоснимке. Результаты измерений представлены на рис 3.7.

На рисунке 3.7 а) показана последовательность изменения интенсивности опалесценции при изменении времени проведения процесса от $t_0 = 0$ мин до $t_6 = 30$ мин при частоте следования импульсов $F_c = 20$ Гц, $U_c = 4$ кВ, объем воды $V=1$ л.

На рисунке 3.7 б) показаны результаты обработки фотоснимков опалесценции коллоидных растворов с помощью специальной программы, позволяющей оценить количественно концентрацию коллоидных частиц в растворе.



а)

б)

Рисунок 3.7 – Опалесценция наночастиц серебра

а) Фотоснимки опалесценции коллоидного раствора серебра под лучом лазера серебра при разной концентрации растворов при снижении концентрации от 1 к 6

б) Результаты работы программы ScorePhoto по подсчету частиц

Методика позволяет также наблюдать изменение характера движения наночастиц при приложении к раствору электрического поля. При отсутствии поля наблюдается характерное броуновское движение, а в присутствии электрического поля резко изменяется характер движения. Наночастицы серебра двигаются к отрицательному электроду. Это позволяет сделать вывод о наличии у наночастиц серебра положительного заряда. Этот эффект нами будет использован при осаждении наночастиц металлов на

высокоразвитую поверхность ткани типа «Бусофит» для создания электродных материалов электролитических конденсаторных ячеек высокой энергоёмкости.

3.2. Измерение размеров наночастиц и их распределения в полученных жидких средах

3.2.1 Исследование с помощью электронной микроскопии

Наиболее современными методами исследования является электронная микроскопия как сканирующая, так и просвечивающая. Основной сложностью при данных измерениях является подготовка образцов. Поскольку наночастицы находятся во взвешенном состоянии в жидкой среде, при высушивании растворов на тестовый объект (кремниевую подложку, слюду с покрытием и др.) возможно образование агломератов при которых измерение истинных размеров наночастиц и их распределения по размерам, становится затруднительной задачей.

Образцы на сканирующий электронный микроскоп готовились следующим образом. Кремниевую подложку перед нанесением и высушиванием на ней раствора помещали в вакуумную камеру, где производили чистку плазмой в течение 10 минут. После чистки на кремниевую подложку разными методами наносился раствор (окувание в раствор и сушка, выдержка в растворе, нанесение капель на подложку и др.). Результаты измерений представлены ниже.

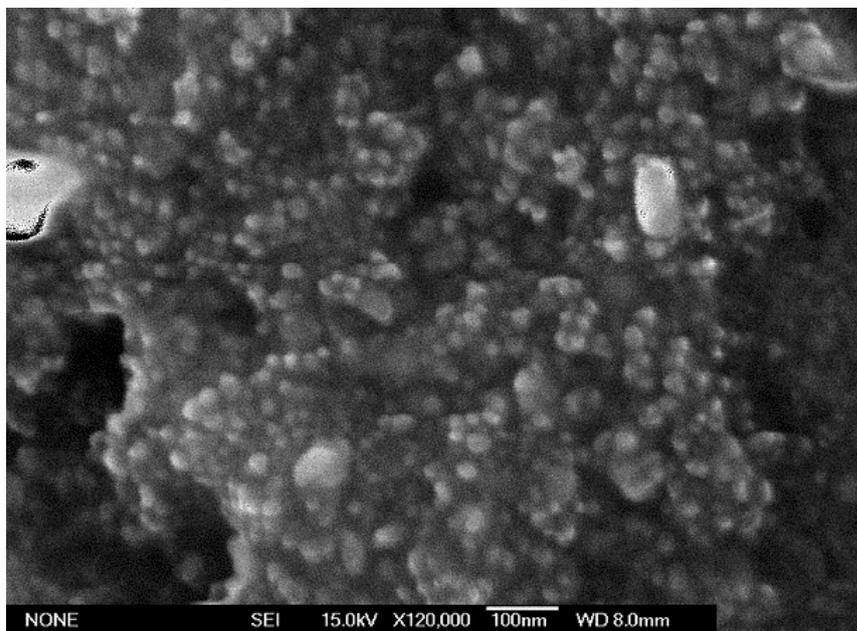


Рисунок 3.8 – Снимок со сканирующего электронного микроскопа. Наночастицы серебра на кремниевой подложке. Выдержка в растворе 5-10 мин

На рисунке 3.8 кремниевая подложка выдерживалась в растворе 5-10 минут затем высушивалась. Как видно на снимке большая часть наночастиц находится в диапазоне размеров $5\div 20$ нм.

На рисунке 3.9 другой образец готовился путем длительного выдерживания (более 10 часов) кремниевой подложки в растворе серебра. Как видно на снимке, за это время исходные наночастицы успевают образовывать агломераты со средними размерами $200\div 500$ нм. Следовательно данный метод нанесения наночастиц на подложку не позволяет получить достоверных результатов.

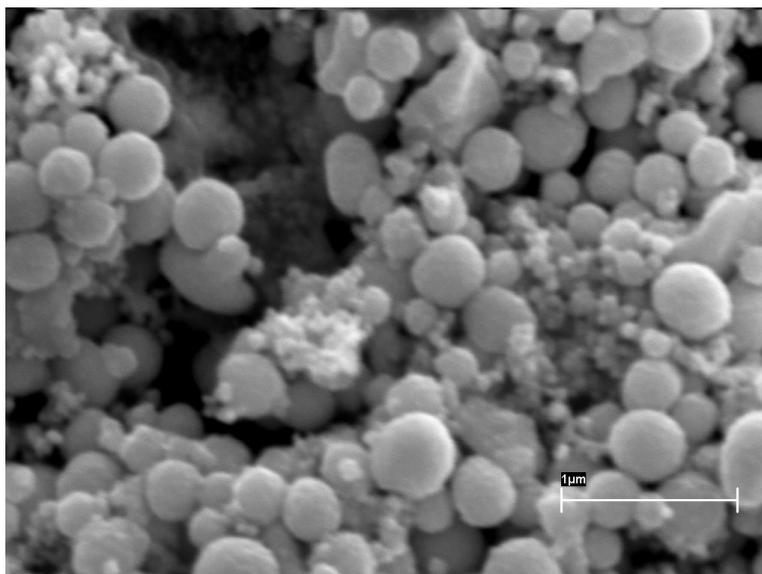


Рисунок 3.9 – Снимок со сканирующего электронного микроскопа. Наночастицы серебра на кремниевой подложке после длительного выдерживания в растворе

В ходе исследования было предложено наносить наночастицы путем распыления раствора ультразвуком и нанесение на подложку в этой атмосфере с дальнейшей сушкой. Результаты эксперимента приведены на рисунке 3.10. Частицы серебра при таком методе не успевают агрегировать. Средний размер их составляет менее 100 нм.

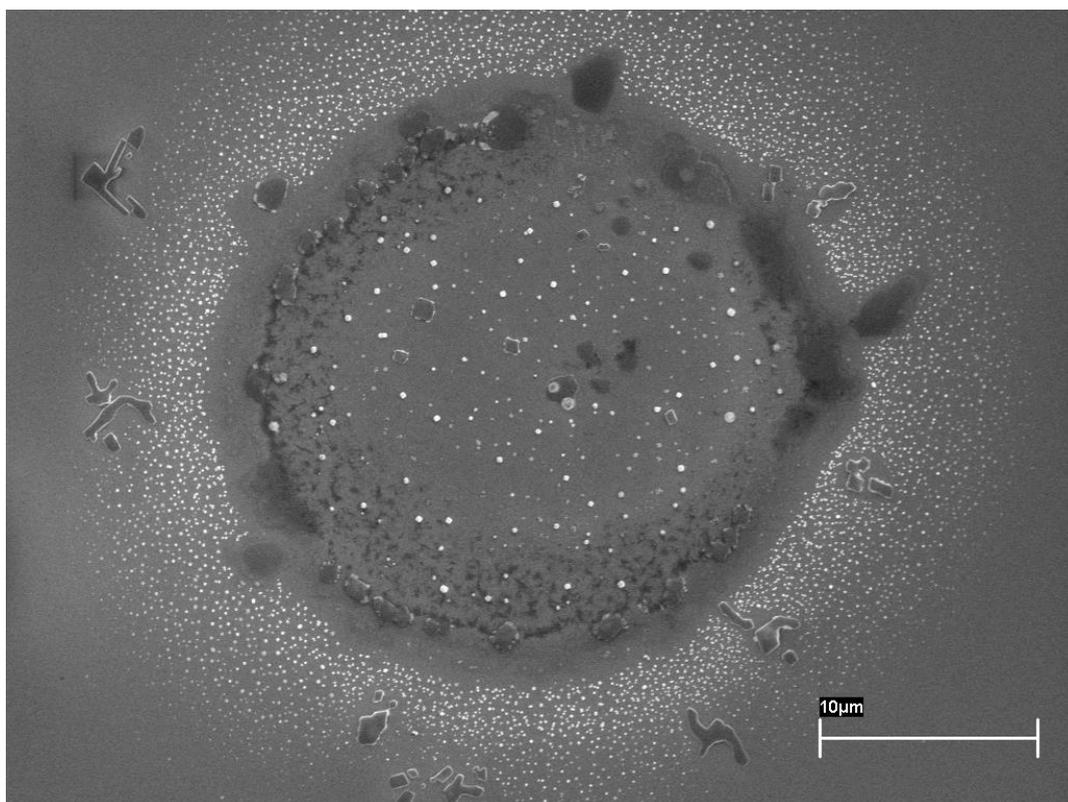


Рисунок 3.10 – Снимок со сканирующего электронного микроскопа. Наночастицы серебра на кремниевой подложке, осаждение из ультразвукового увлажнителя с дальнейшей сушкой

Эксперименты показали, что наиболее эффективным методом контроля для получаемых растворов является подготовка образцов с малой выдержкой в растворе или в тумане полученного ультразвуковым увлажнителем.

При приготовлении образцов для просвечивающей электронной микроскопии использовали стандартные медные сетки с аморфной углеродной подложкой. К исследуемому раствору добавляли гептан. Гептан не взаимодействует с исследуемыми частицами и не образует искусственных агломератов в процессе высыхания. Жидкость, содержащую мелкодисперсные частицы диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 10 минут с частотой 22 кГц. Затем несколько капель, полученной суспензии переносили на предметную сетку.

Просвечивающая электронная микроскопия дает еще более ясную картину в определении исходных размеров наночастиц в растворе. На снимках, изображенных на рисунках 3.11 и 3.12 видно, что размер наночастиц серебра находится в диапазоне 5÷10 нм.

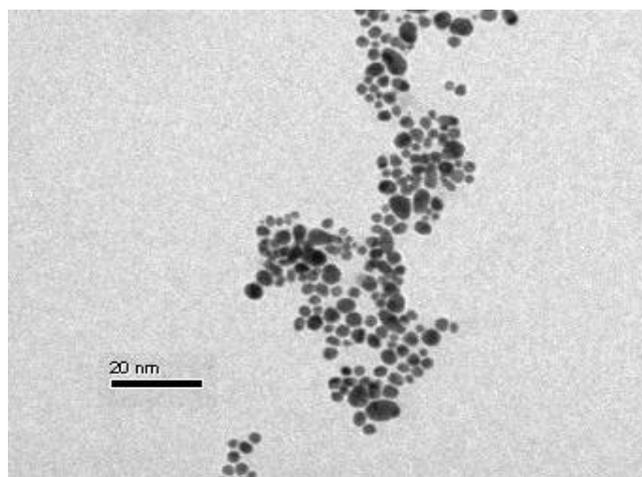


Рисунок 3.11 – Снимок с просвечивающего электронного микроскопа. Наночастицы серебра

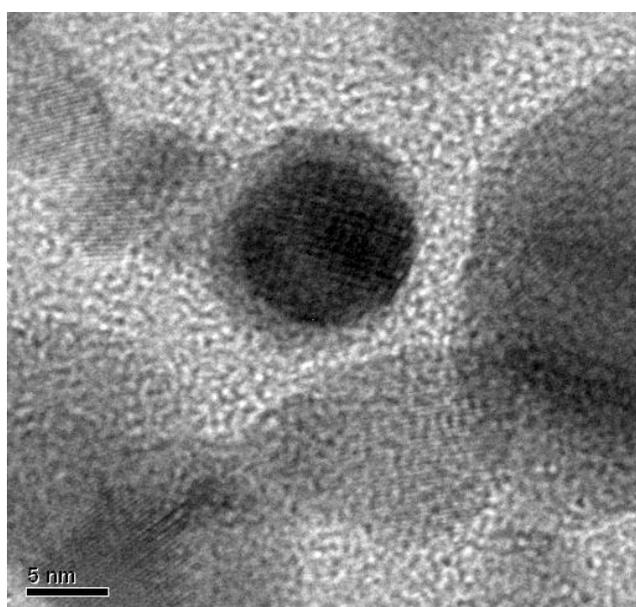
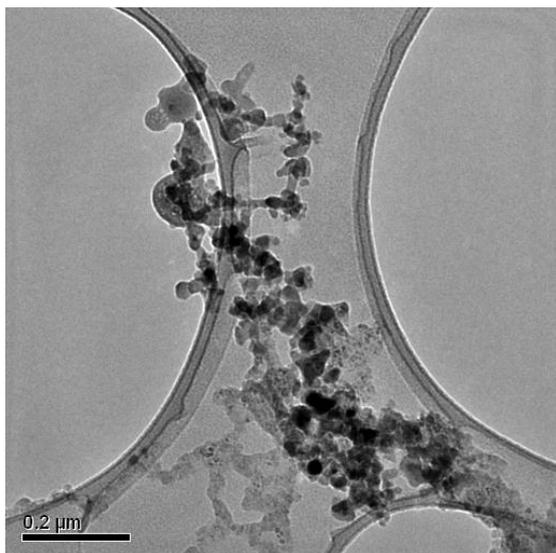


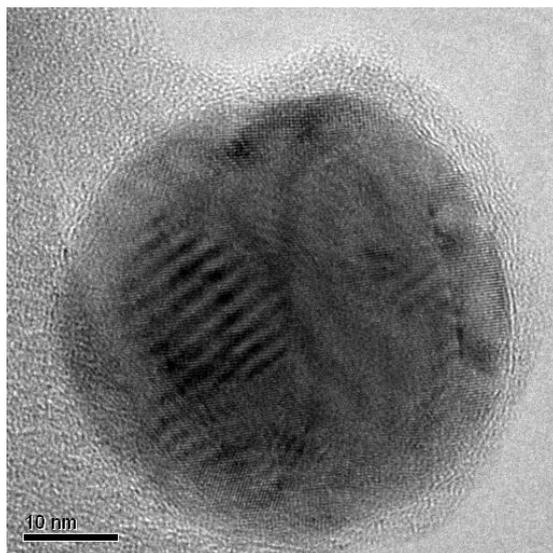
Рисунок 3.12 – Снимок с просвечивающего электронного микроскопа. Наночастицы серебра

Несмотря на то, что серебро в работе явилось ключевым материалом исследований, также были получены снимки ряда других металлов рисунке 3.13-3.15.

Медь



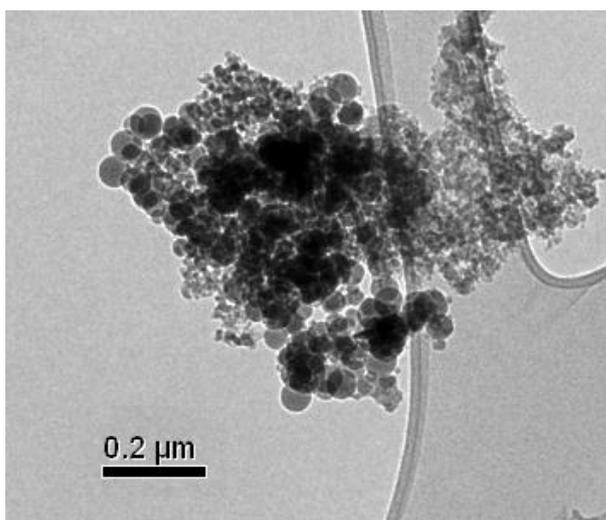
a)



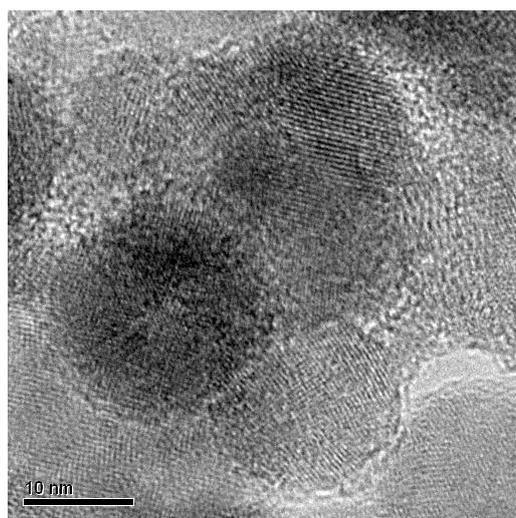
б)

Рисунок 3.13 – Снимки с просвечивающего электронного микроскопа. Наночастицы меди

Титан



a)



б)

Рисунок 3.14 – Снимки с просвечивающего электронного микроскопа. Наночастицы титана

Цирконий

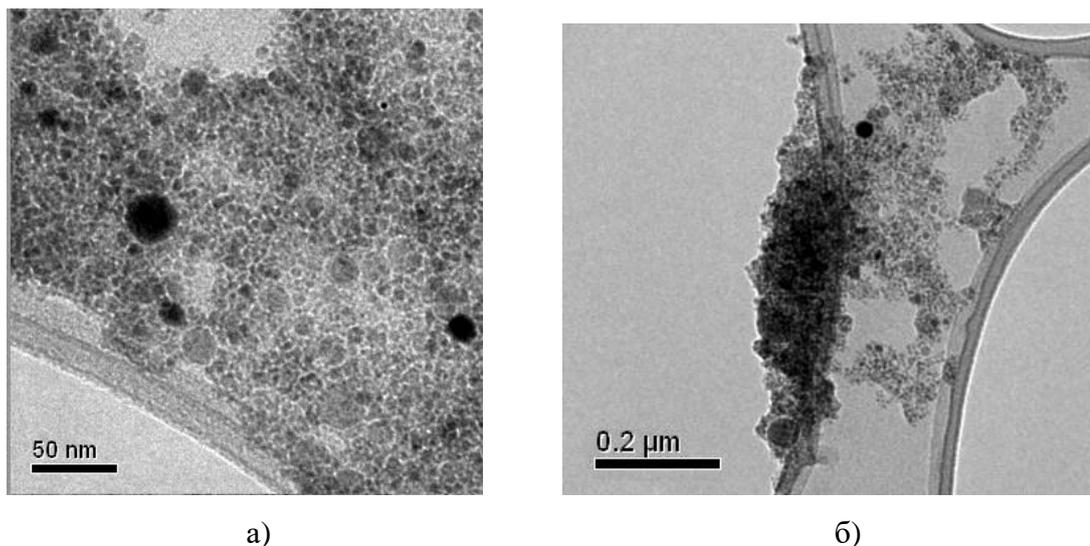


Рисунок 3.15 – Снимки с просвечивающего электронного микроскопа. Наночастицы циркония.

Исследование состава

Поскольку разработанный метод должен обеспечивать высокую чистоту конечного продукта, необходимо отдельно исследовать состав растворов. В данном случае основное внимание уделено ему, а не размерному фактору. Наиболее просто это можно реализовать, используя образцы подложек, содержащие большие агломераты наночастиц. Для этого образцы, представленные ниже, выдерживались в растворе серебра 10 часов, после чего отдавались на рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и элементный анализ. Результаты исследований представлены на рисунках 3.16-3.18.

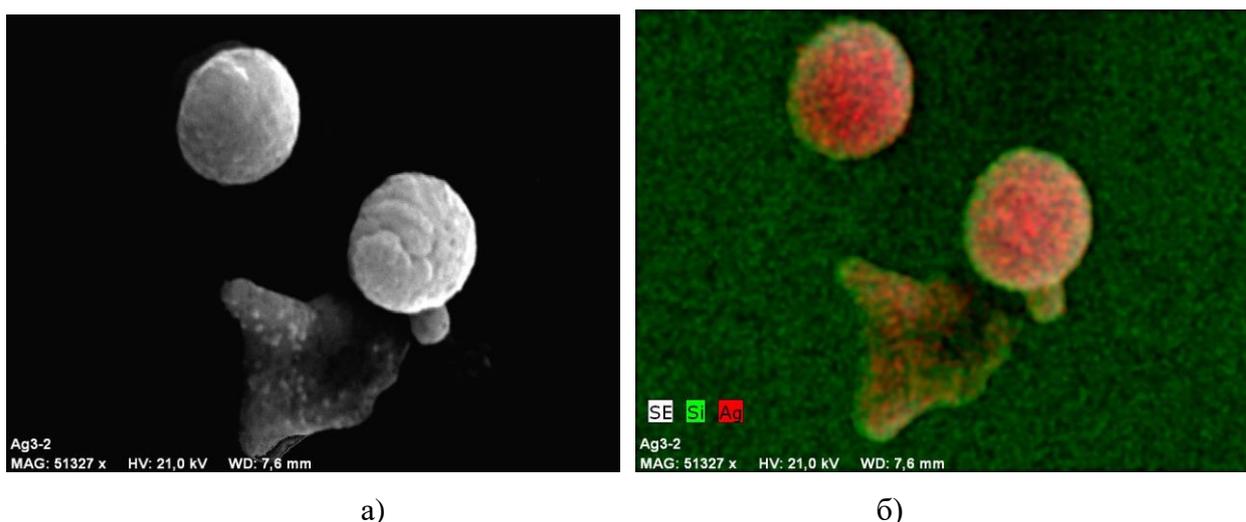


Рисунок 3.16 – Исследование состава на подложке кремния с наночастицами серебра

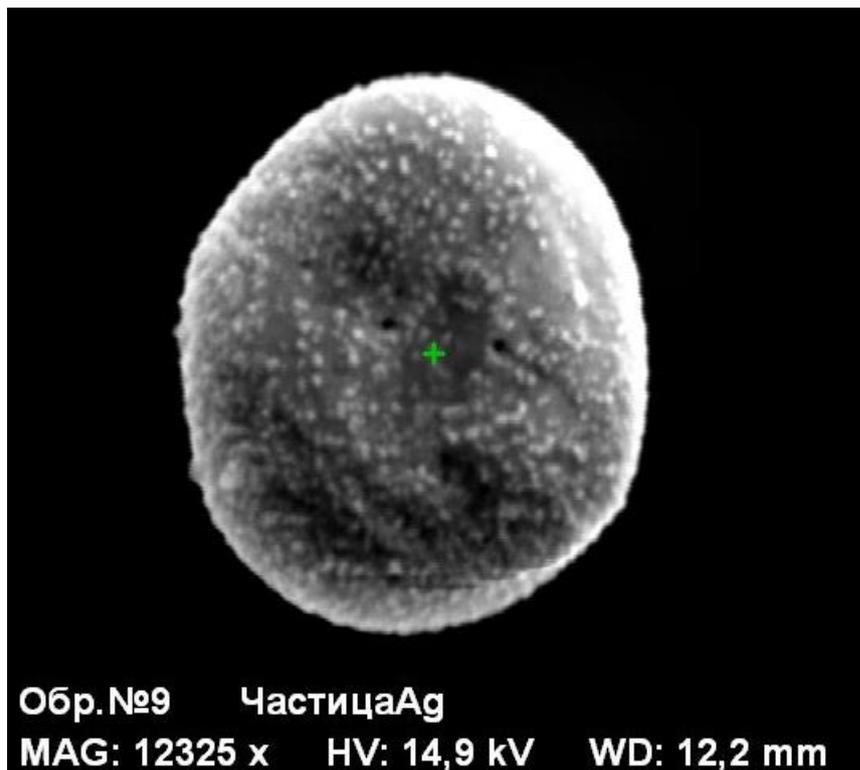


Рисунок 3.17 – Снимок с электронного микроскопа. Частица серебра. Маркер в центре частицы указывает место, в котором был произведен элементный анализ

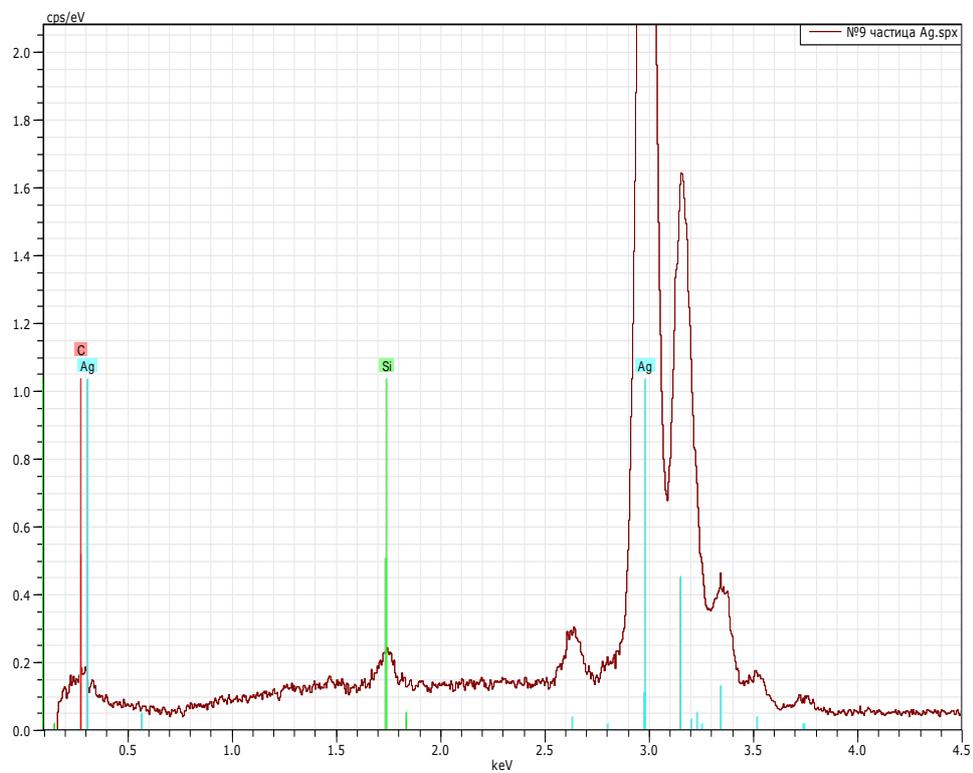


Рисунок 3.18 – Карта распределения элементов образца (наночастицы серебра на кремниевой подложке)

В исследовании подготовленных образцов не удалось выявить посторонних примесей, кроме тех элементов, которые были получены в процессе синтеза раствора (серебро) и материала самой подложки. Это позволяет с высокой долей вероятности утверждать, что в процессе синтеза распыляемые материалы остаются исходными, а сам метод обладает высокой чистотой.

3.2.2 Исследование с помощью туннельной микроскопии

Исследования размеров частиц проводились на сканирующем туннельном микроскопе СТМ НТК “УМКА”. Внешний вид НТК “Умка” представлен на рисунке 3.19.

Характеристики 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).....	8x8x0.5 ²
с атомарным разрешением (3*3 нм) не более.....	2 сек



Рисунок 3.19 – Внешний вид НТК “Умка”

Методы сканирования и подготовка образцов.

Для получения информации о топографии поверхности используют несколько способов сканирования. Если управлять расстоянием зонд-образец путем механического перемещения зонда (по оси z), построив систему обратной связи таким образом, чтобы туннельный ток был постоянным и «развернуть» (просканировать) по осям X и Y – то мы

имеем возможность (зная перемещение, которое системе пришлось применить схемой управления двигателем Z для поддержания постоянства тока) получить функцию, пропорциональную рельефу поверхности образца. Другим методом сканирования является фиксация начальной высоты зонда над поверхностью и отслеживать изменения тока при сканировании в плоскости образца. Сканирование подготовленных образцов проводилось в режиме постоянного тока.

Одним из существенных вопросов при работе с СТМ является качественная подготовка образцов. Эта проблема связана с принципом работы самого микроскопа. Необходимо обеспечить хорошую адгезию частиц с подложкой, произвести осаждение частиц без возможных продуктов, содержащихся в воде. После осаждения образец должен быть тщательно просушен. Подложку для высаживания наночастиц было решено использовать золото на слюде золото благородный металл не дает окислов в течении длительного времени, использование слюды было обусловлено высокой чистотой и низкой шероховатостью исходной поверхности (сразу после ее расслоения). Внешний вид подложки представлен на рисунке 3.20.

Осаждение проводилось по следующей схеме, представленной на рисунке 3.21. В кювету (1) с нагревательным элементом (2) наливаем коллоидный раствор серебра (3), с помощью держателя образца (3) помещаем подложку в кювету таким образом, чтобы часть была погружена в коллоидный раствор, другая часть находилась вне раствора. Затем включаем нагревательный элемент и доводим жидкость до кипения, кипятим в течение 5 минут. Извлекаем образец из кюветы. На границе раздела коллоидный раствор – воздушная среда наблюдаем осаждение наночастиц. После нанесения частиц на подложку даем просохнуть 1-2 час, далее производим сканирование образца на НТК “Умка”.

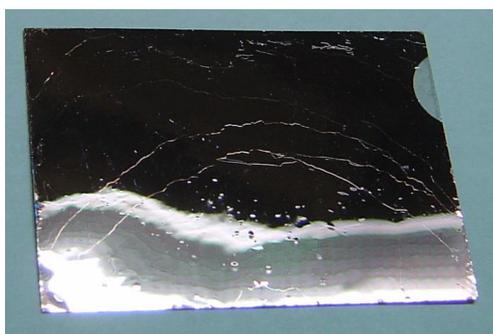


Рисунок 3.20 – Фотография подложки 40x80 мм золото на слюде для нанесения наночастиц из коллоидного раствора

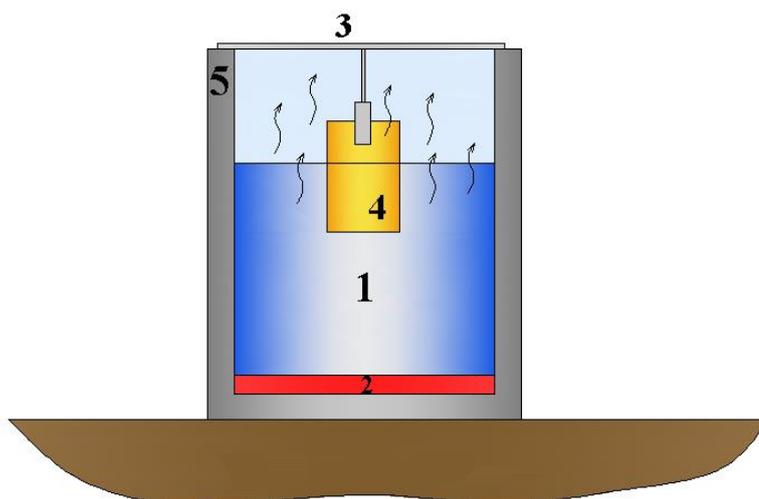


Рисунок 3.21 – Схема осаждения наночастиц из коллоидного раствора.

1- коллоидный раствор серебра, 2 - нагревательный элемент, 3 - держатель образца, 4 – образец, 5 – кювета.

Для того чтобы можно было однозначно оценить, какое вещество находится на подложке, оператор в точке измерял вольтамперную характеристику и сопоставлял данные со справочными данными.

Результаты измерений

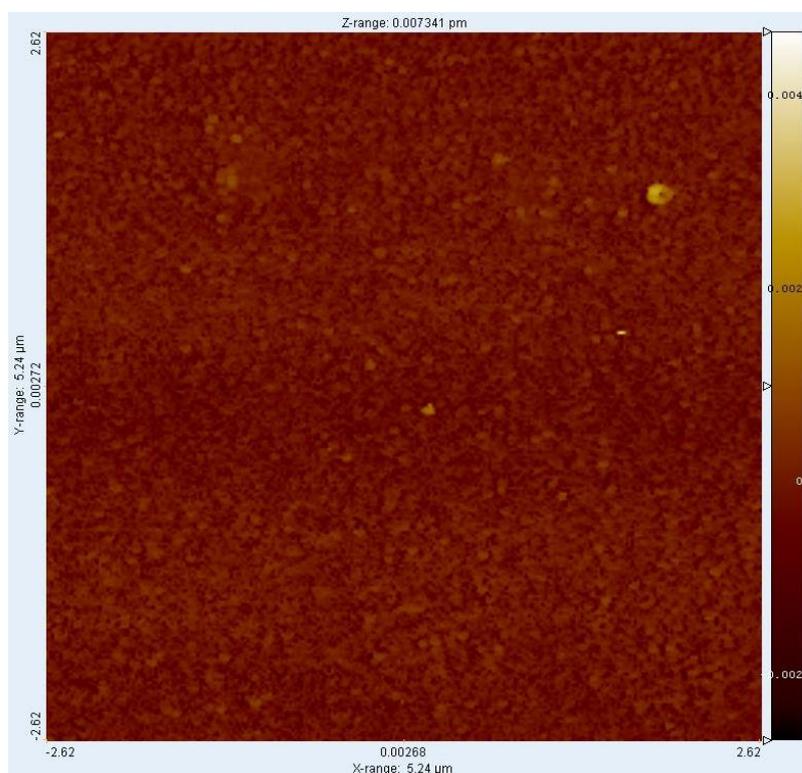


Рисунок 3.22 – Рельеф исходной подложки. Размер скана 5,24x5,24 мкм

На рисунке 3.22 видны наночастицы золота, средний размер которых составляет 50

нм.

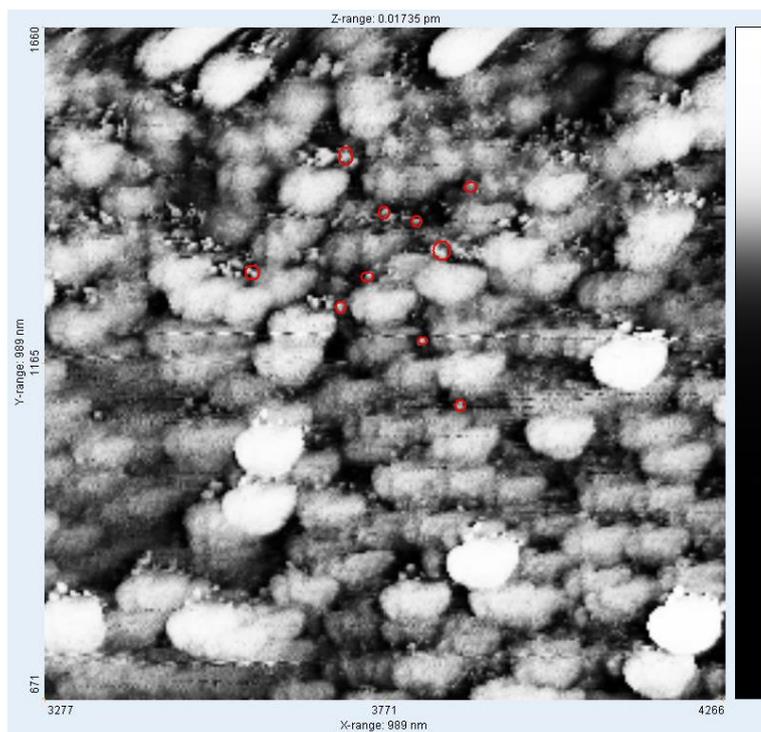


Рисунок 3.23 – На подложку нанесены частицы Ag из коллоидного раствора. Режим работы реактора: $F=200\text{Гц}$; $U=4\text{кВ}$; $C=1650\text{пФ}$. Размер скана $989\times 989\text{ нм}$

На рисунке 3.23 видны крупные наночастицы золота, между которыми расположены более мелкие частицы серебра. Средний размер частиц серебра составляет 20нм .

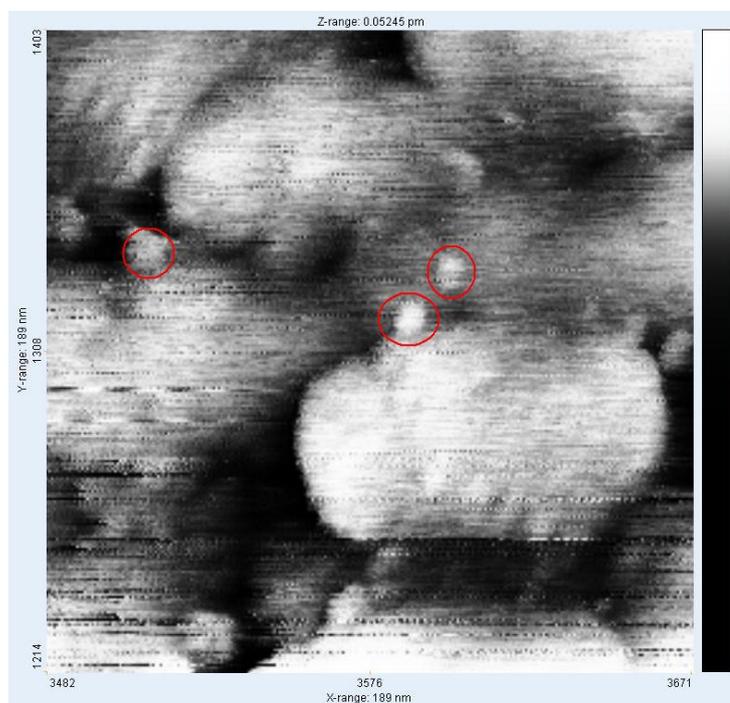


Рисунок 3.24 – Режим работы реактора: $F=20\text{Гц}$; $U=4\text{кВ}$; $C=1650\text{пФ}$. Размер скана $189\times 189\text{ нм}$

На рисунке 3.24 видны крупные наночастицы золота, рядом с которыми лежат частицы серебра 10 нм

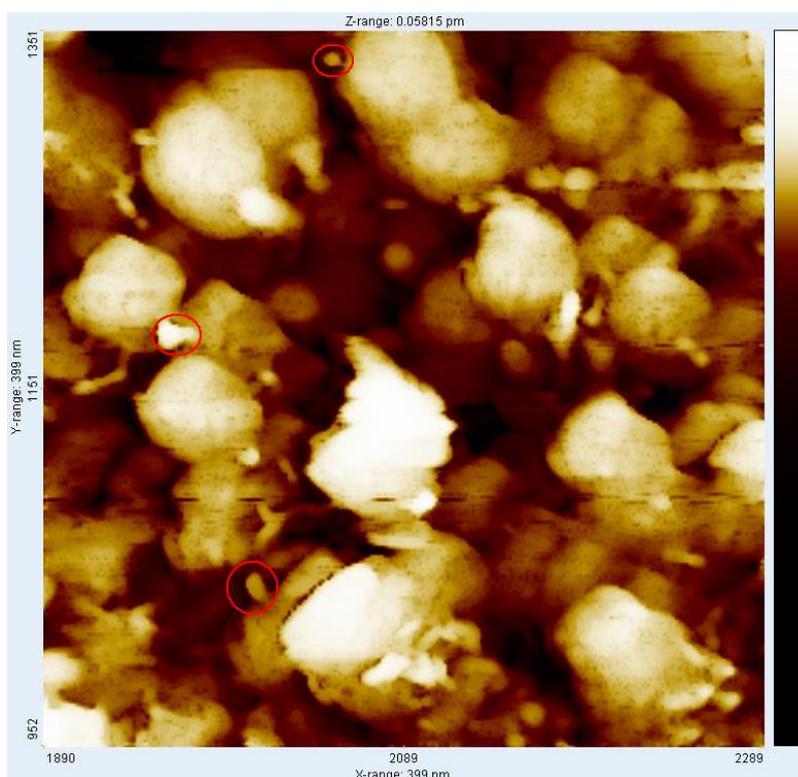


Рисунок 3.25 – На подложку нанесены частицы Ag из коллоидного раствора. Режим работы реактора: $F=100\text{Гц}$; $U=4\text{кВ}$; $C=1650\text{пФ}$. Размер скана $399\times 399\text{ нм}$

Таким образом, отработана методика подготовки наночастиц цветных металлов для анализа на СТМ. Результаты измерений – разброс размеров наночастиц в диапазоне $5 \div 30\text{нм}$.

3.2.3 Исследование с помощью оптических методов

Распределение коллоидных частиц серебра по размерам.

Согласно современным теориям образования наночастиц металлов в импульсно-дуговых разрядах в жидкостях имеется два механизма фракционирования металлических электродов [77]. Главный механизм основан на том, что проводимость канала пробоя в жидкости развивается лавинообразно с очень высокой скоростью. Этому способствует более высокая начальная плотность среды (пробой в жидкости по сравнению с пробоем в газе или в вакууме). Разогрев канала приводит к термической ионизации атомов, что увеличивает проводимость канала и росту разрядного тока. Электронный поток их электрода компенсирует дефицит зарядов канала проводимости. Контракция тока на электроде формирует зону перегрева, в которой вещество электрода мгновенно проходит фазовые состояния твердое – жидкое – газообразное. Время, необходимое на эти

переходы, может быть рассчитано исходя из имеющихся данных Δm - убыль массы (ушедшего в паровой фазе материала электрода); термодинамические параметры металла электрода; вложенная в 1 импульс энергии. Это время соизмеримо с измеряемым по токовым диаграммам временем нарастания тока разряда. (колебания тока разряда в течении всего импульса).

Схема выноса материала в случае плоского электрода показано на рисунке 3.26.

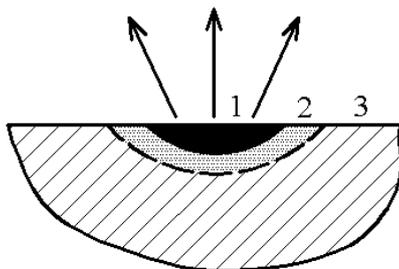


Рисунок 3.26 – Схема выноса материала

1- газовая фаза (паровая), 2- жидкая фаза, 3- твердая фаза

Металл в газовой фазе попадая в канал разряда дополнительно разогревается после чего расширяясь в окружающую среду (жидкость) охлаждается и конденсируется, образуя наночастицы. Очевидно, что размер наночастиц будет зависеть от многих факторов.

Предлагаемая модель инъекции наночастиц в жидкость возможно имеет место, но только в самом начале процесса, когда поверхность электрода имеет гладкую поверхность. Затем происходит формирование сложного рельефа. (рис. 3.27.) Масштаб неровностей зависит от наличия или отсутствия относительного движения электродов.

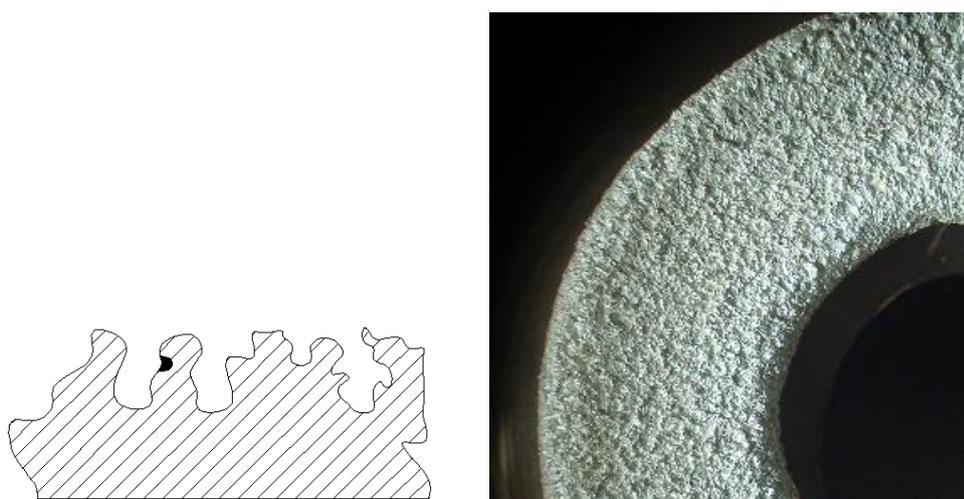


Рисунок 3.27 – Схема развития поверхности электрода и фото поверхности электрода после длительной работы

Но в любом случае можно предположить, что развитие пробоя в полужакрытой полости приведет к механическому отрыву частичек металла и насыщению ими коллоидного раствора.

Кроме того, возможен «выплеск» жидкой фазы из точки контракции. Таким образом, в коллоидном растворе может иметь место определенное распределение размеров частиц металла.

Были исследованы распределения дисперсий в коллоидном растворе серебра результаты предоставлены на рисунке 3.28. Большая часть наночастиц в коллоидном растворе серебра лежит в области 10 нм.

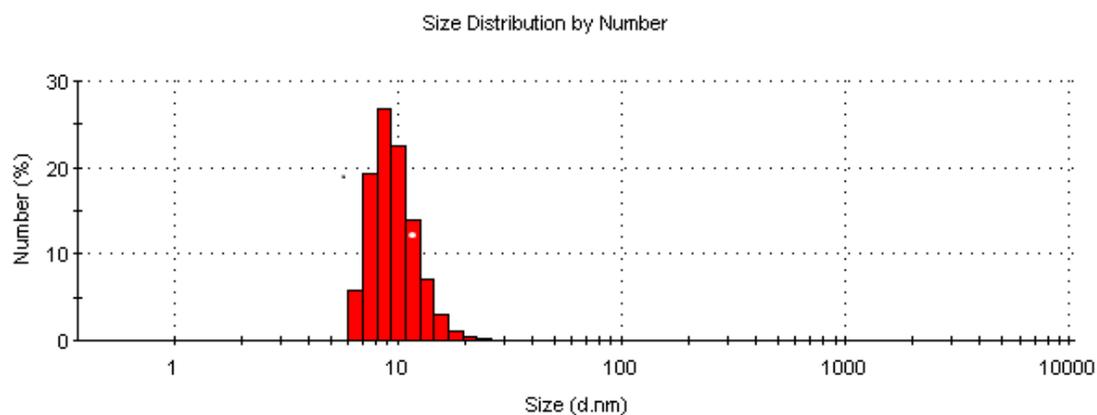
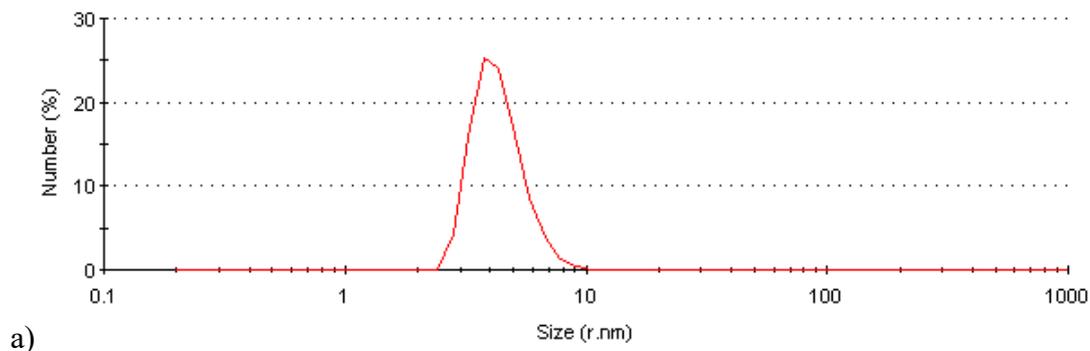
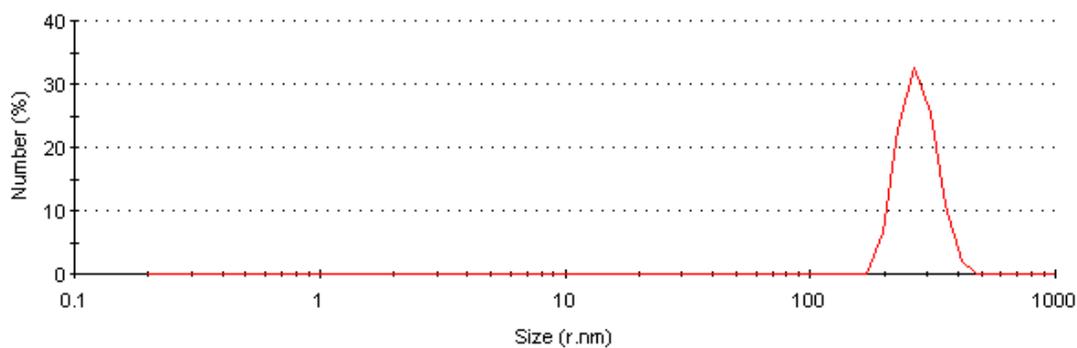


Рисунок 3.28 – Результаты анализа распределения частиц по размерам в коллоидном растворе серебра

Изменение распределения наночастиц в растворе в зависимости от режимов работы реактора представлены ниже (измерение методом динамического светорассеяния, Malvern Zetasizer Nano). На рисунках 3.29-3.32 представлена диаграмма распределения размеров наночастиц в желтом растворе серебра. Для раствора с серым оттенком. Как видно из диаграмм распределения по размерам имеется тенденция увеличения размеров наночастиц от исходных 5÷10 нм к 200÷500 нм при увеличении энергии в импульсе.



a)



б)

Рисунок 3.29 – Диаграммы распределения по размерам наночастиц серебра в дистиллированной воде при различных режимах работы реактора. а) для желтого раствора $U_1=5\text{кВ}$; б) для раствора серого цвета $U_2=10\text{кВ}$

Выявлено, что изменение цвета раствора от желтого к серому свидетельствует о увеличении размеров наночастиц в растворе, что может служить индикатором для качественной оценки.

В ходе работы были получены распределения по размерам ряда металлов, синтез которых проходил при стандартных режимах работы установки (рисунок 3.29).

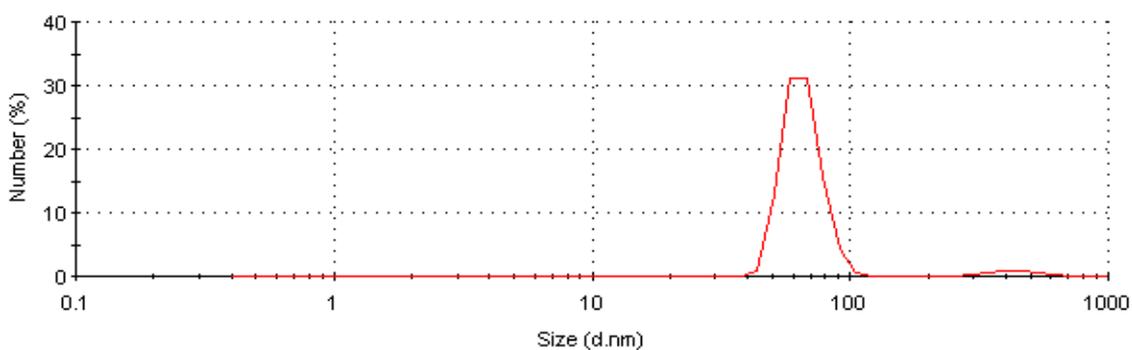


Рисунок 3.30 – Результаты анализа распределения частиц по размерам в коллоидном растворе титана

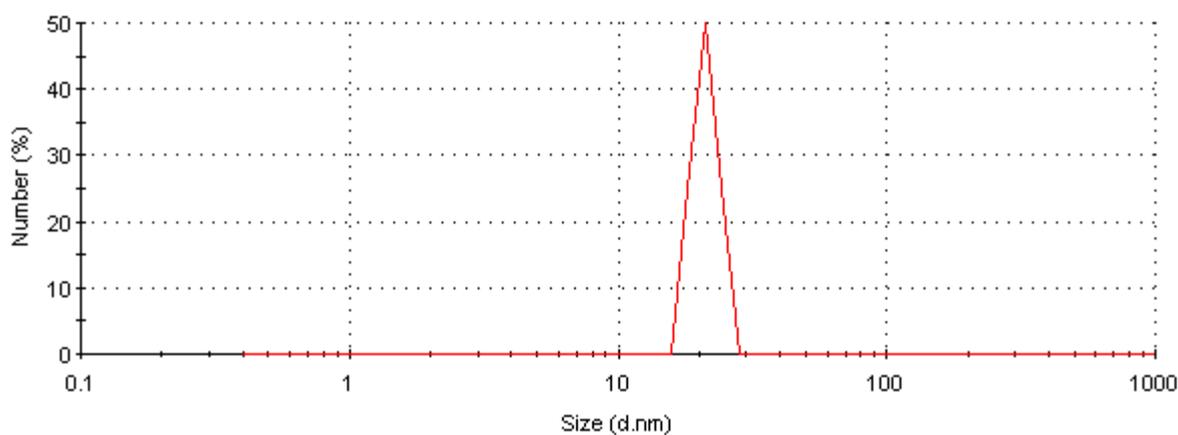


Рисунок 3.31 – Результаты анализа распределения по размерам частиц никеля в дистиллированной воде.

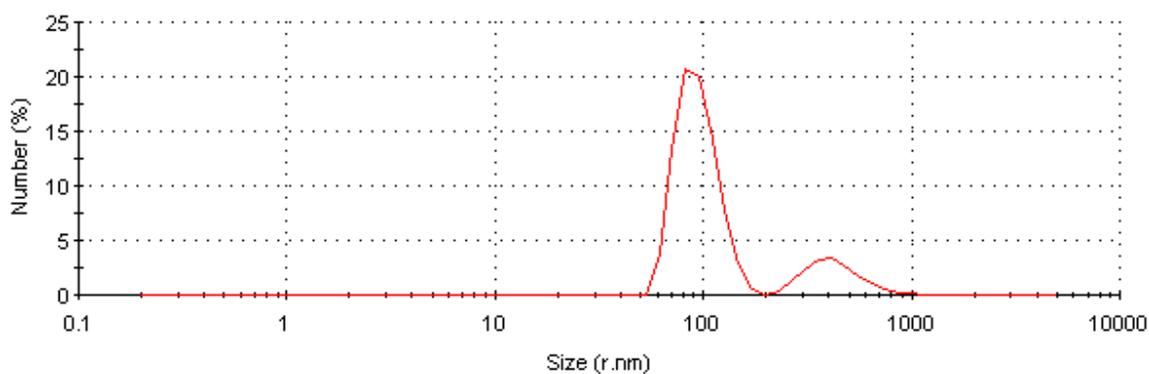


Рисунок 3.32 – Результаты анализа распределения частиц по размерам в коллоидном растворе кобальта

При исследовании распределения частиц по размерам было установлено, что функция распределения зависит от условий синтеза. Определяющими являются электрофизические характеристики жидкой среды и параметры импульсного разряда. Для наночастиц серебра средний размер варьируется в диапазоне 5-15 нм. Как показано во многих работах по исследованию биоцидных характеристик коллоидного серебра [78-80] антимикробная и противовирусная эффективность напрямую связана с размерами наночастиц серебра. Наибольшую эффективность коллоидный раствор серебра имеет при размерах наночастиц в диапазоне 5 – 50 нм. С другой стороны, имеются нормы ПДК, которые выражены в весовых единицах (0,05 мг/л). В этих условиях представляется целесообразным «удалением» из раствора «не эффективных» частиц размеров более 200 нм, что технически выполнимо фильтрованием, либо необходимо найти технологические режимы импульсных электроразрядов по критерию эффективного распределения наночастиц по размерам. Из микрофотографий следует, что частицы имеют форму, близкую к сферической. Из электронограммы, представленной на рисунке 3.33 (а) и (б) и ее сопоставления с электронограммой массивного образца кристаллического серебра следует, что наночастицы состоят из кристаллического серебра, без заметной примеси оксидов солей.

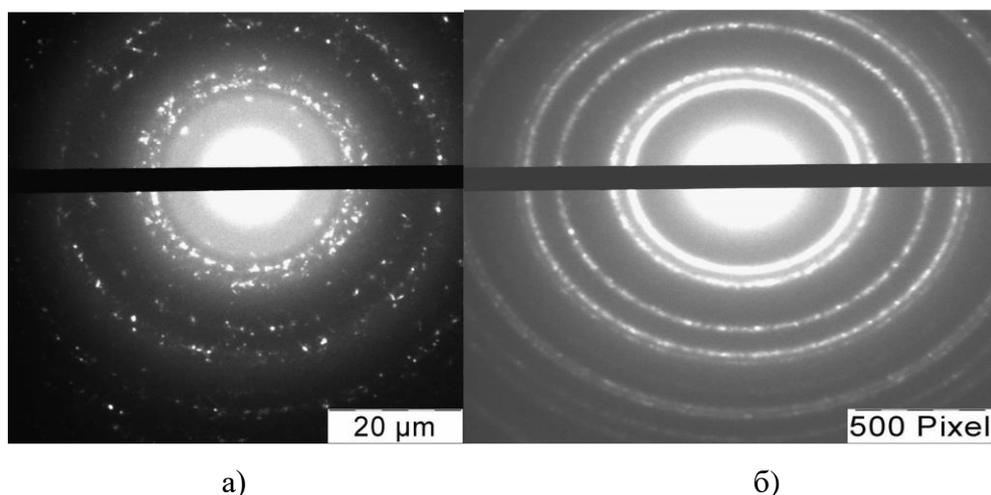


Рисунок 3.33 – Электронограмма исходных наночастиц серебра (а) и электронограмма массивного образца кристаллического серебра (б)

3.3 Исследование спектральных характеристик растворов

3.3.1 Использование эффекта поверхностного плазмонного резонанса для контроля параметров коллоидного раствора серебра

Эффект поверхностного плазмонного резонанса (далее ППР) проявляется в высокопроводящих материалах нанометрового размера. Сущность эффекта состоит в том, что падающий на поверхность наночастиц свет (электромагнитная волна) взаимодействует с электронами проводимости металла [1,91,94].

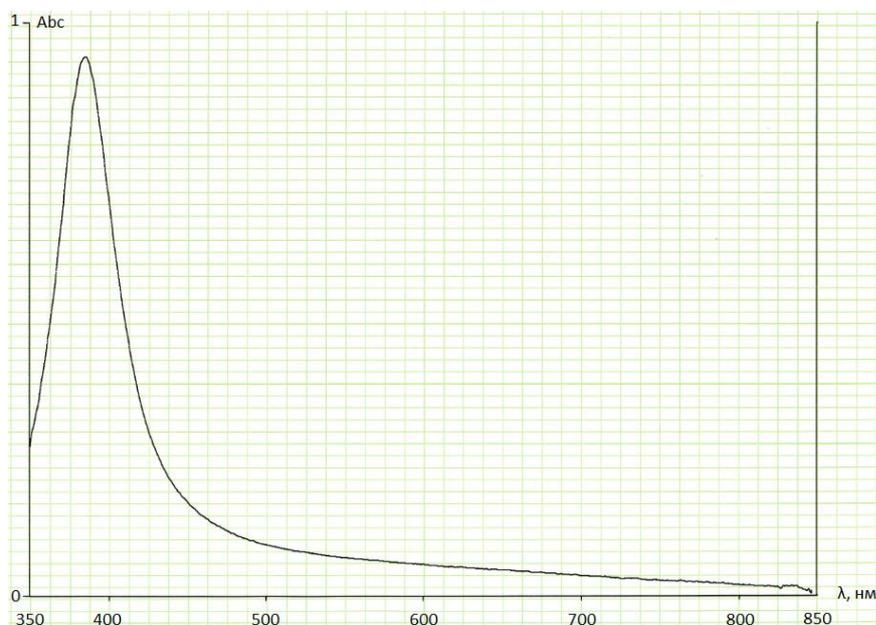


Рисунок 3.34 – Спектр поглощения свежеприготовленного коллоидного раствора серебра

На рисунке 3.34 представлен спектр поглощения свежеприготовленного коллоидного раствора Ag с концентрацией 50 мг/л максимум поглощения 387 нм,

полуширина спектра поглощения ~ 40 нм. На рисунке 3.35. показано распределение по размерам наночастиц в этом растворе, измеренное на Malvern Zetasizer nano.

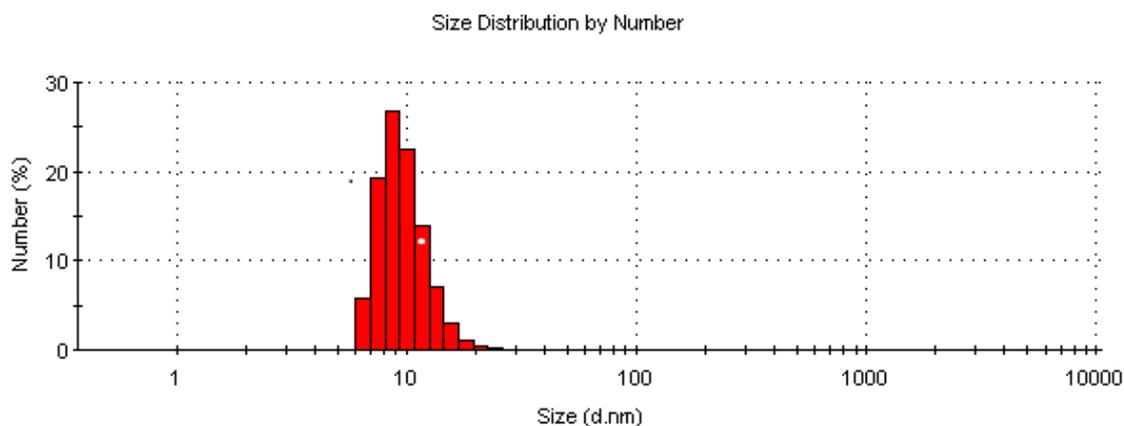


Рисунок 3.35 – Распределение по размерам коллоидного раствора Ag

Видно, что большее количество частиц имеет размеры ~ 9 нм.



Рисунок 3.36 – Спектр поглощения коллоидного раствора Ag. Концентрация 10 мг/л.
Выдержка 2.5 года

На рисунке 3.36 представлен спектр поглощения коллоидного водного раствора серебра после 2,5 лет выдержки при температуре $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, в рассеянном свете. Видно общее снижение поглощения и размытие резонансной кривой. Вероятно имеет место агрегация наночастиц серебра в водном растворе и, как следствие, укрупнение агломерирующих частиц, что ведет к сдвигу резонансных частот агломератов в длинноволновую область и уменьшению количества частиц резонирующих на длине волны 387 нм [93].

Были исследованы спектры растворов серебра при различных концентрациях от 5 мг/л до 150 мг/л. На рисунке 3.37 видно, что практически пропорционально росту концентрации растет интенсивность поглощения в области 380÷390 нм. Данный эффект может служить индикатором и базой для прибора регистрирующего концентрацию раствора серебра.

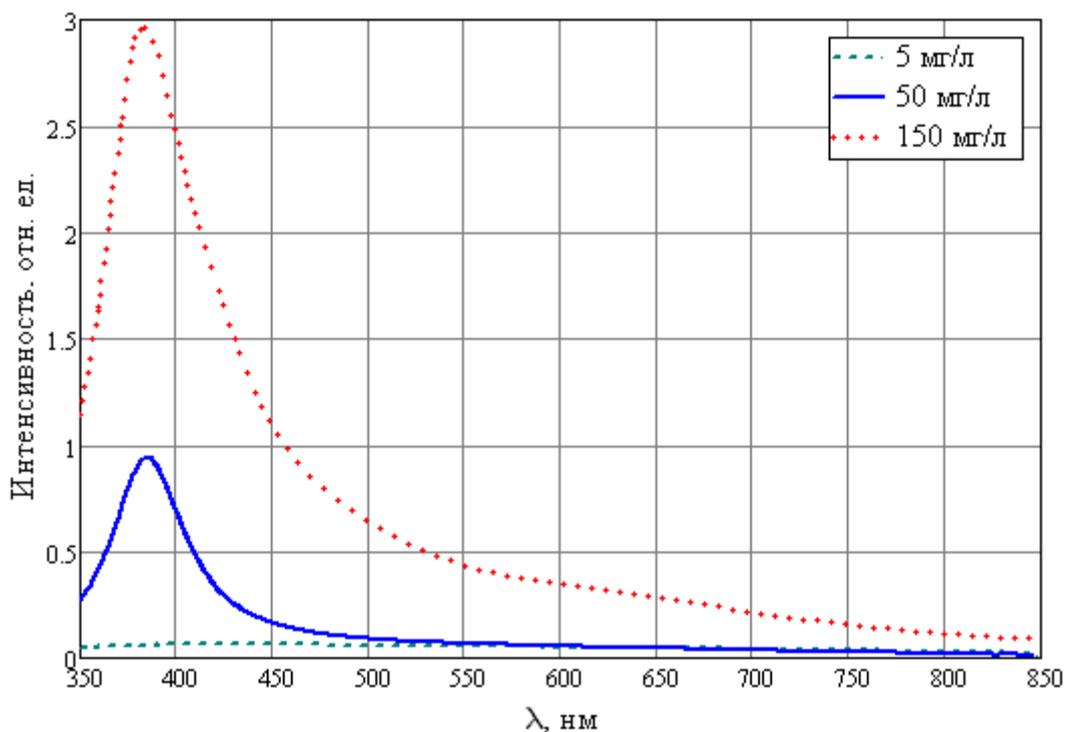


Рисунок 3.37 – Спектры растворов серебра при различных значениях концентрациях растворов

В зависимости от режимов работы установки и используемой жидкой среды, в которой диспергируется серебро, (дистиллированная вода, спирт и др.) цвет раствора может меняться от ярко желтого до насыщенного серого. Отмечено, что седиментационная устойчивость последних крайне мала. На этот предмет были проведены исследования спектральных характеристик, из которых становится видно, что при равных концентрациях растворов 50 мг/л их спектры значительно отличаются. Спектры растворов серебра желтого и серого цвета показаны на рисунке 3.38. Раствор серого цвета имеет размытый пик с размахом существенно меньшим, чем для желтого раствора. Это может быть следствием укрупнения наночастиц до размеров свыше 100 нм у которых отклик в этой области существенно ниже чем у наночастиц <10 нм, присутствующих в растворе желтого цвета.

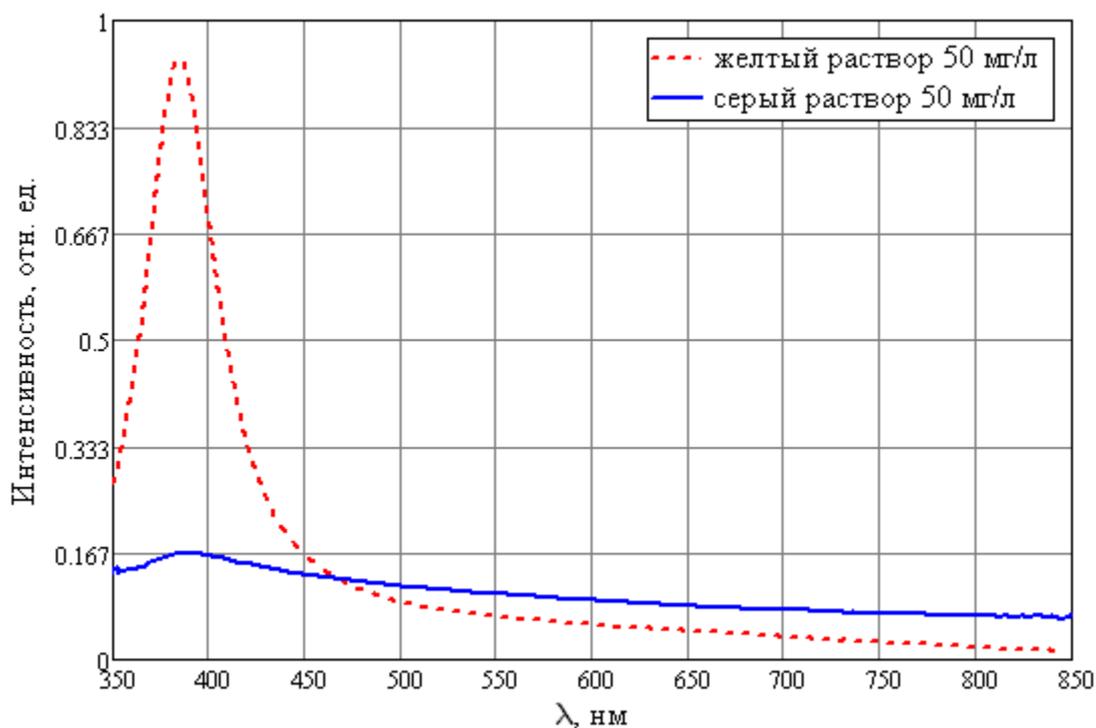


Рисунок 3.38 – Спектры растворов серебра желтого и серого цвета.

В работе [79] рассмотрены физические механизмы, объясняющие причину ускорения агрегации коллоидного раствора серебра под действием света. Отмечено, что в основе механизмов ускорения агрегации золь металлов под действием электромагнитного излучения лежит фотоэффект, а физика процесса базируется на теории кинетики коагуляции и стабильности коллоидных растворов с учетом процессов на межфазной границе, приводящих к изменению параметров адсорбционного слоя. Таким образом использование основных закономерностей и физических механизмов явления фото агрегации предоставляет инструмент непрямого экспресс контроля за состоянием дисперсной фазы, с помощью спектров поглощения.

Также были получены спектральные характеристики ряда металлов для растворов синтезируемых рассматриваемым методом. Спектральные характеристики растворов Ag, Ti, Ni, Co показаны на рисунке 3.39. Данные исследований совпадают с результатами исследований работ [78,80].

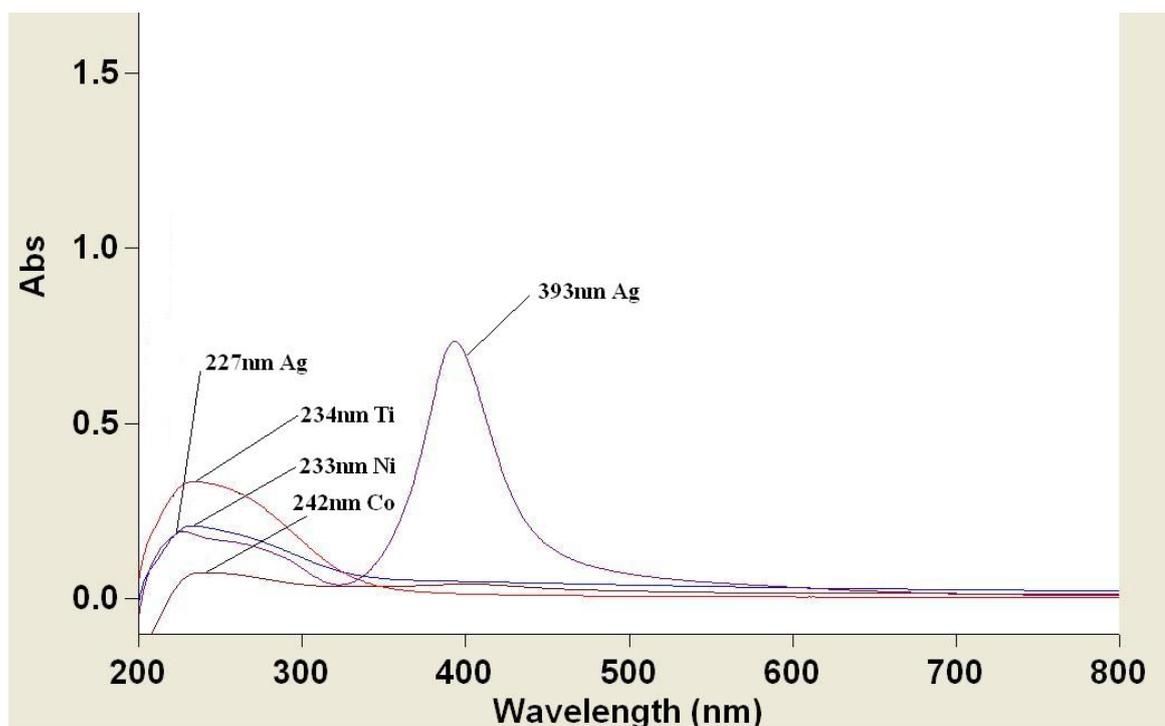


Рисунок 3.39 – Спектральные характеристики растворов Ag, Ti, Ni, Co.

3.3.2 Разработка методики экспресс контроля состояния коллоидного раствора серебра на базе измерения спектральных характеристик

На базе результатов вышеприведенных измерений была разработана методика и приборный комплекс для измерений концентраций, оценки распределения по размерам наночастиц и контроля кинетики агрегации наночастиц в растворах в условиях различных воздействий на коллоидную систему.

В качестве источников излучения в УФ области спектра были выбраны излучающие диоды со спектром излучения идентичным спектрам поглощения коллоидного раствора. Максимум излучения 390 нм, полуширина спектров на уровне $0,5 \div 50$ нм, $I_{\max}=700$ мА. В качестве фотоприемников использовались фотосопротивления. В качестве источников питания диодов использовались стабилизаторы тока с регулируемым выходом. Регистрирующей аппаратурой служил осциллограф Актаком АСК-4106 в режиме самописца. Схема измерительного комплекса показана на рисунке 3.40.

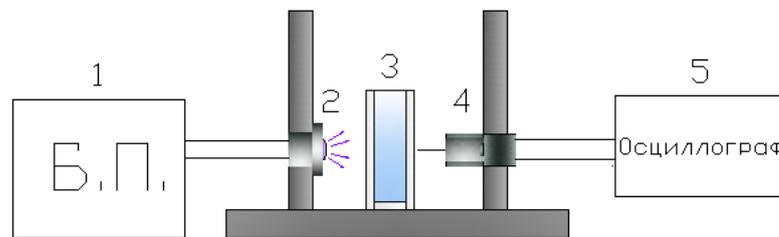


Рисунок 3.40 – Схема установки для экспресс контроля параметров коллоидных растворов

1. Блок питания
2. Излучающий диод
3. Кювета с раствором
4. Фотоприемник
5. Регистратор

Измерения концентрации коллоидного серебра

В реакторе получаем раствор коллоидного серебра при фиксированных технологических параметрах (U , $\tau_{\text{имп}}$, $F_{\text{имп}}$, $I_{\text{разр}}$, $\delta_{\text{зазор}}$) и различных длительностях процесса $t_1; 2 t_1; 4 t_1; 6 t_1; 8 t_1$. Записи измерений коэффициентов поглощения представлены на рисунке 3.41.

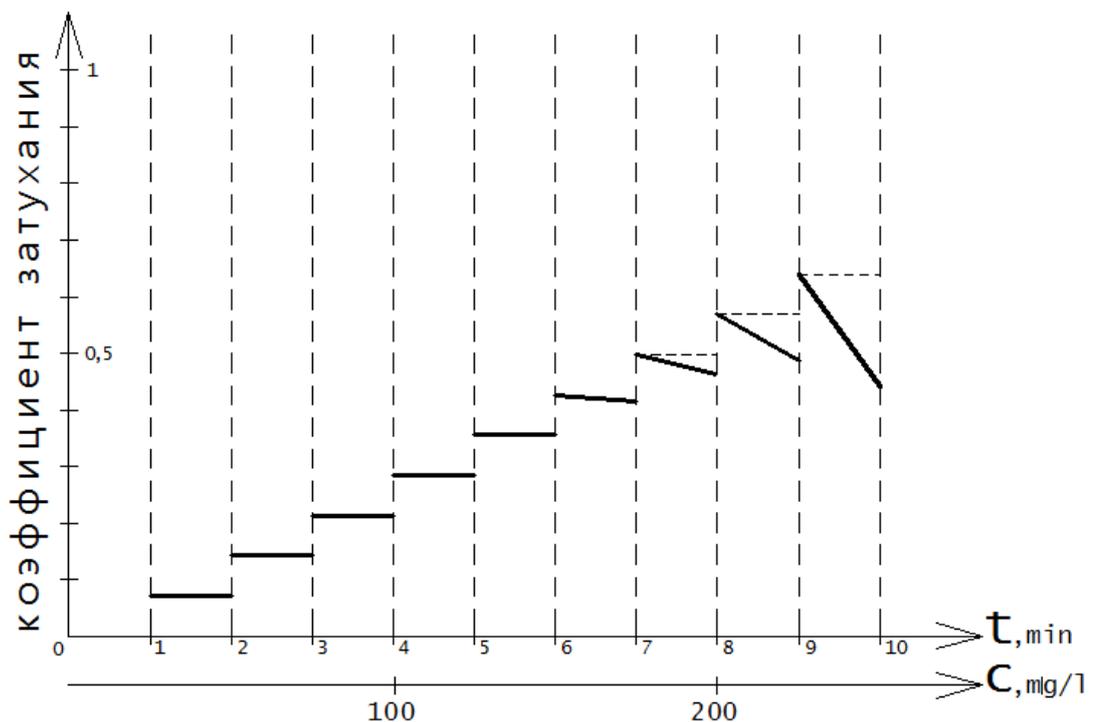


Рисунок 3.41 – Диаграмма измерения затухания УФ излучения ($\lambda=395$ нм) в растворе по мере роста концентрации серебра

Время измерения между 0-1,1-2,2-3 60 сек. Начиная с точки 5 затухание уменьшается в течении цикла измерения 60 сек. Далее затухание за цикл измерения падает все быстрее. От начала измерения видно, что затухание растет пропорционально

концентрации C . Затем, начиная с концентрации $C=150$ мг/л затухание падает в течение цикла измерения. При высоких концентрациях скорость агрегации наночастиц растет под действием зондирующего УФ излучения. [93].

На рисунке 3.42 приведены результаты измерения влияния интенсивности УФ излучения на скорость агрегации наночастиц серебра.

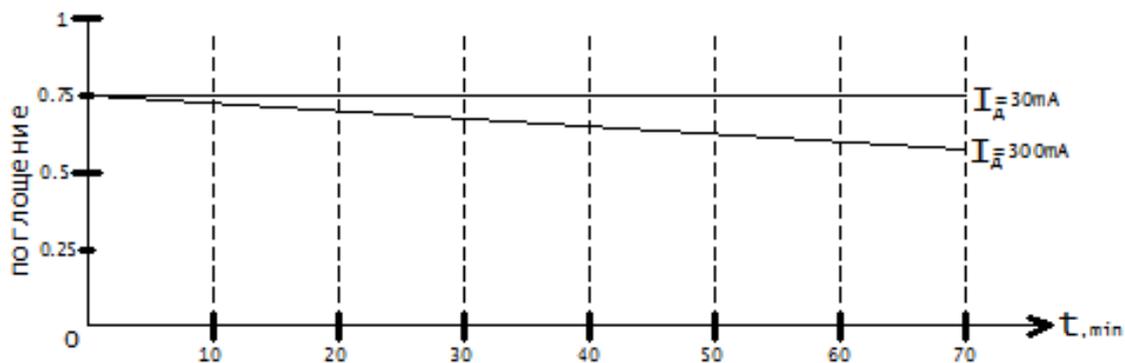


Рисунок 3.42 – Уменьшение поглощения коллоидного раствора серебра при разной интенсивности зондирующего УФ излучения ($\lambda=395$ нм)

Рассматриваемая методика позволяет эффективно (в короткие сроки) исследовать различные стабилизирующие добавки, а также седиментационную устойчивость растворов, полученных при разных режимах работы реактора. На рисунке 3.43 показана диаграмма изменения поглощения коллоидного раствора серебра (исходная концентрация $C=150$ мг/л) при добавлении к раствору ПАВ.

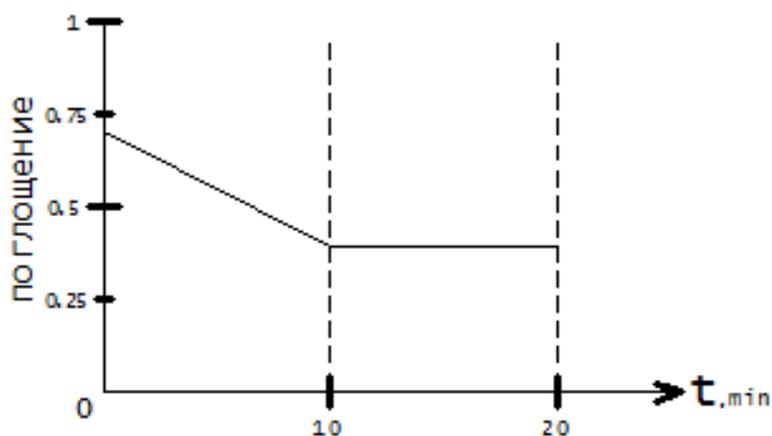


Рисунок 3.43 – Зондирующее излучение УФ

3.4 Исследование агрегативной устойчивости растворов

Устойчивость для растворов является одним из основных параметров. Исследование седиментационной устойчивости растворов проходило по следующей схеме. Было замечено, что с течением времени коллоидные растворы серебра начинали терять свои изначальные параметры (происходил естественный процесс коагуляции

наночастиц) причем скорость этих процессов менялась от раствора к раствору. Было решено провести ряд исследований и выявить влияние следующих факторов: температуры хранения, воздействия света, влияние добавок ПАВ. Для этого все подготовленные к эксперименту образцы растворов предварительно замерялись на лабораторном стенде регистрирующем интенсивность поглощения раствора на длине волны 395 нм. Это поглощение определяется механизмом поверхностного плазмонного резонанса (ППР), однозначно связанного с материалом и размером наночастиц [78-80]. Интенсивность поглощения УФ излучения на данной длине волны зависит от концентрации взаимодействующих с электромагнитной волной частиц, размеры которых равны или меньше 20 нм, т.е. меньше длины свободного пробега электронов в наночастице. Таким образом методика позволяет с высокой точностью оценивать процессы. Замеры делались в начале эксперимента, по прошествии 72 дней и затем в конце на 122 день.

Условия хранения

Образцы растворов помещались в следующие условия. “комнатная температура” – образец хранился в лаборатории при комнатной температуре, раствор находился на открытом пространстве с периодическим воздействием на него искусственного освещения на протяжении рабочего дня. “холодильник” – образец располагался в темном месте в холодильнике при температуре $5\div 10^{\circ}\text{C}$. “темное место” – образец хранился при комнатной температуре в лабораторном шкафу, где возможность экспозиции светом исключена. “на свету” – образец находился при комнатной температуре в условиях, когда в течении дня возможна была экспозиция как внутренним освещением, так и солнечным светом. В период хранения образцов наиболее интенсивно свой цвет менял образец “на свету” процесс изменения проходил от желтого к серому цвету. Результаты исследований представлены на рисунке 3.44.

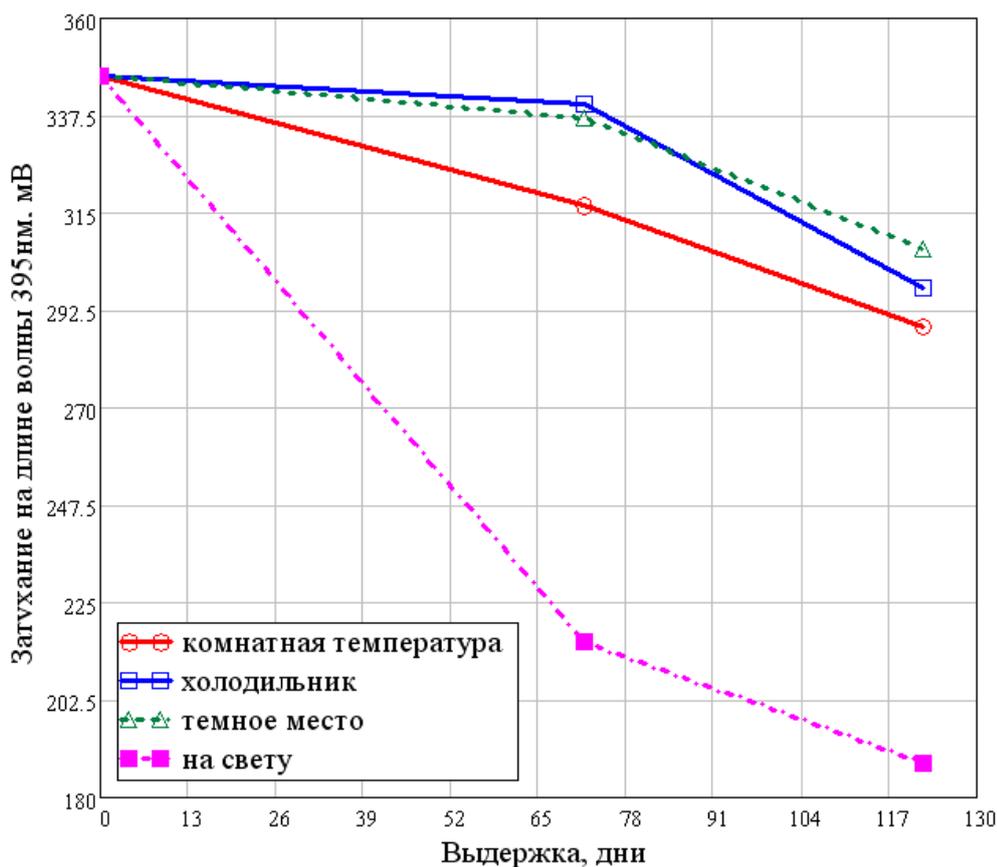


Рисунок 3.44 – Исследование седиментационной устойчивости растворов серебра с концентрацией 50 мг/л при различных условиях хранения

Как видно из графика (рис. 3.44) основным фактором, негативно сказывающимся на длительности хранения растворов, оказалась освещенность их в первую очередь естественным солнечным светом и в меньшей степени источниками искусственного освещения. Влияние температура так же имеет место. С уменьшением температуры хранения скорость процессов коагуляции уменьшается. В связи с этим наиболее благоприятными условиями хранения растворов являются низкая температура ($5\div 10^{\circ}\text{C}$) и нахождение в темном месте.

Добавки ПАВ.

Было изучено влияние добавок поверхностно активных веществ (ПАВ) на седиментационную устойчивость растворов во времени. Эксперимент, как и в первом случае, проводился на протяжении 122 дней с замерами в начале эксперимента, на 72 сутки и затем в конце эксперимента на 122 день. В качестве исследуемых растворов брали растворы серебра в дистиллированной воде с концентрацией 100 мг/л. Изначально было выдвинуто предположение, что в растворах с большей концентрацией процессы седиментации будут проходить более интенсивно, а значит влияние ПАВ будет существеннее. Использовались два вида ПАВ: первый на базе моющего средства типа

“Fary”, второй более традиционный ПАВ это желатин. Количество ПАВ для двух образцов бралось равным. Все растворы в процессе эксперимента помещались в темный шкаф и хранились при комнатной температуре. Результаты исследований приведены на рисунке 3.45.

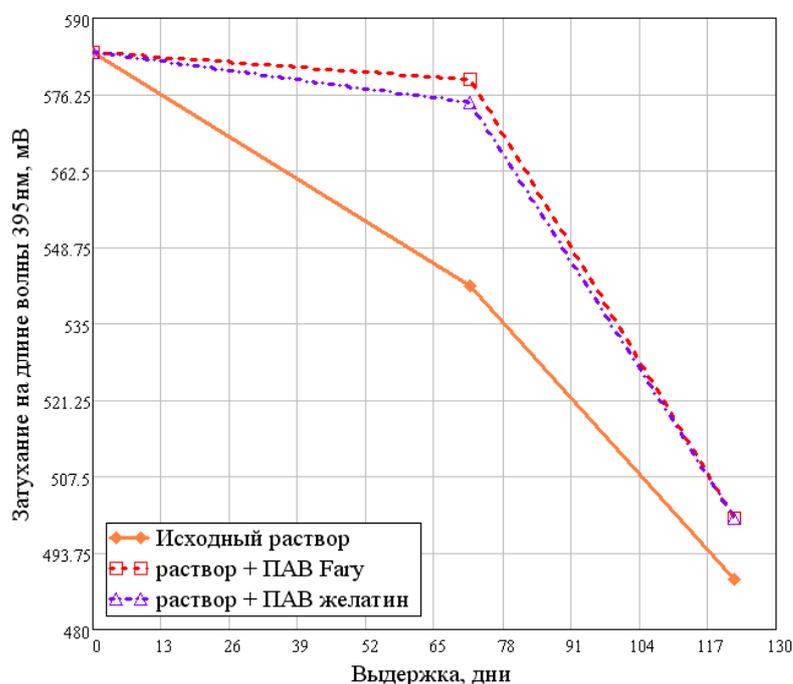


Рисунок 3.45 – Исследование седиментационной стабильности растворов серебра с концентрацией 100 мг/л при различных добавках ПАВ

При добавлении ПАВ образцы показывали большую устойчивость к седиментации, чем при отсутствии ПАВ в растворе. Причем масштаб действия двух добавок оказался практически идентичным. Таким образом зарегистрировано, что добавление ПАВ в коллоидный раствор серебра увеличивает его срок хранения и снижает скорость коагуляции в растворе.

Концентрация

Следующий эксперимент, который был проведен, связан с исследованием зависимости скорости старения растворов от концентрации. Концентрации растворов участвующие в эксперименте были следующие: 25 мг/л, 50 мг/л, 100 мг/л. Длительность эксперимента и контрольные точки замеров аналогичны предыдущим экспериментам. Фиксировалась начальная интенсивность поглощения растворов и вычислялась относительная величина изменения. Исходная величина поглощения принималась за 100%. Результаты представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Исследование зависимости скорости старения растворов от концентрации

	<i>исходный</i>	<i>72-й день</i>	<i>122-й день</i>
25 мг/л	100%	92,5%	82,2%
50 мг/л	100%	91,3%	83,2%
100 мг/л	100%	92,8%	83,7%

В ходе эксперимента было установлено, что скорость старения растворов (изменение интенсивности поглощения в области 395 нм) в исследуемых дисперсиях, менялась не значительно в зависимости от количества наночастиц в растворе и находилась в пределах ошибки.

ζ–потенциал

Наиболее классическим методом для оценки агрегативной устойчивости гидрозолей служит измерение ζ–потенциала частиц (Malvern Zetasizer nano). Чем выше абсолютное значение ζ–потенциала, тем больше разность потенциалов между дисперсионной средой и слоем скольжения наночастиц и, как следствие, величина заряда на поверхности наночастиц, что приводит к усилению отталкивания между частицами.

Растворы готовились за 24 часа до исследования. Следует отметить, что раствор с концентрацией 200мг/л уже в процессе синтеза ближе к концу процесса приобрел насыщенно серый оттенок и при облучении лазерным лучом с длиной волны 532 нм практически не просвечивался, что говорило о высокой исходной концентрации. Уже на следующий день перед измерением большая часть наночастиц образовала осадок на дне бутылки, а раствор стал прозрачного с цвета. Облучение раствора лазером 532 нм показало опалесценцию оставшихся наночастиц. Луч свободно проходил через весь объем. Отдельно с целью оценки концентрации наночастиц отвечающих пику затухания в области 400 нм были сняты показания фотодатчика регистрирующего затухание на длине волны 395 нм.

Результаты измерений различных растворов серебра показаны в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Величины ζ - потенциала и показаний фотодатчика по затуханию в растворах серебра на $\lambda=395$ нм.

	Ag 10 мг/л	Ag 50 мг/л	Ag 100 мг/л	Ag 50 мг/л +ПАВ	Ag 10 мг/л состаренный (3 года)
<i>ζ потенциал, мВ</i>	-23,5	-23,8	-24,2	-59,5	-24,9
<i>Показания фотодатчика, мВ</i>	137	330	500	464	105

Из таблицы можно сделать следующие выводы:

- Для растворов Ag 10 мг/л, Ag 50 мг/л, Ag 100 мг/л выявлено, что с ростом концентрации ζ - потенциал увеличивается не значительно (изначально предполагалось его снижение).
- Добавление ПАВ в раствор позволяет существенно повысить показатель ζ - потенциала. Для раствора в 50 мг/л это увеличение составило 250% с ПАВ от исходных 100% без ПАВ.
- Со временем значение ζ - потенциала практически не меняется (показатель для раствора Ag 10 мг/л состаренный в сравнении с другими растворами).
- Показатель ζ - потенциала не отображает никак концентрационные параметры растворов в исследуемом диапазоне.

В заключении исследований седиментационной устойчивости растворов хочется отметить, что показатель затухания раствора серебра в области плазмонного резонанса является наиболее информативным с точки зрения контроля растворов. Показатель ζ - потенциала оценивает устойчивость раствора в целом и как показатель не дает картины происходящего в растворе. Так раствор с концентрацией 200 мг/л, практически полностью выпавший в осадок на следующий день и показавший по измерениям распределения наночастиц по размерам центр распределения оставшихся в наночастиц области 250 нм, имел численное значение ζ – потенциала -25,9 мВ и судя по этому параметру имел агрегативную устойчивость такую же как раствор 50 мг/л желтого цвета, срок хранения которого без значительных изменений в параметрах составлял несколько месяцев.

3.5 Выводы

1. Предложена и отработана методика контроля концентрации получаемых растворов по методу взвешивания сухого остатка из раствора.

2. Исследованы и отработаны методика контроля коллоидных растворов с использованием различных оптических методов, основанных на физических явлениях опалесценции, затуханию лазерного луча при прохождении через коллоидный раствор. Показана возможность применения данных методов в системе автоматизации процесса синтеза.

3. Оптическими методами исследованы распределения по размерам наночастиц растворов различных металлов, получаемых импульсно дуговым методом диспергирования.

4. Исследованы размеры наночастиц в растворах с использованием сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии. Показано что размер наночастиц серебра находится в диапазоне 5-10нм, размер наночастиц остальных металлов при работе на стандартных режимах лежит в области до 100 нм. На примере серебра показана чистота конечного продукта, что подтверждено снимками с электронного микроскопа (элементный анализ, рентгенокопия).

В соответствии с Распоряжением Правительства РФ от 07.07.2011 №1192-р «Категории продукции наноиндустрии в части товаров и услуг» и «Временными указаниями по отнесению продукции (товаров и услуг) к категориям продукции наноиндустрии» (Приказ ОАО «РОСНАНО» № 289 от 11.07.2011), характерные значения размеров частиц в составе исследуемого образца позволяют отнести коллоидный раствор к продукции наноиндустрии категории «А» (первичная нанотехнологическая продукция).

5. Исследованы спектральные характеристики растворов серебра. Выявлено, что раствор обладает явно выраженным пиком поглощения на длине волны 390нм...400нм. Показана зависимость интенсивности и ширины пика от параметров раствора. На основе чего предложена качественная методика оценки коллоидного раствора серебра. Показаны спектральные характеристики ряда металлов.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

4.1 Электроимпульсная технология осаждения тонких слоев металлов на сверхпористые поверхности

Применение электрических полей для формирования новых материалов и изделий, и в особенности различных покрытий, непрерывно возрастает. Наряду с развитием такой традиционной области электротехнологии, как гальванотехника, все больше применения находят процессы, в которых используется воздействие электрического поля на диспергированные электрически заряженные материалы. Широкое распространение получила электроокраска, распыление и осаждение в электрическом поле жидких лакокрасочных материалов, а также метод напыления в электрическом поле порошкообразных материалов.

В последние годы все большее значение приобретают электрофоретическое осаждение и получение полимерных и неорганических покрытий из водных органических сред.

Электрофорез - направленное движение заряженных частиц или макроионов при воздействии электрического поля в жидкости был открыт более полутора веков назад, но его техническое применение, в частности для получения покрытий, началось только в 20-х годах текущего столетия. Однако ограниченный выбор полимеров (многие полимеры еще не были синтезированы), низкая устойчивость применяемых дисперсных систем (дисперсий) препятствовали широкому использованию электрофореза для получения покрытий.

Новый этап в использовании электрофореза - электрофоретический "взрыв"- связан с синтезом в 60-х годах особых пленкообразователей полиэлектролитов. Высокая устойчивость таких систем, возможность синтеза как положительно, так и отрицательно заряженных пленкообразователей и, следовательно, их осаждение на катоде или аноде обусловили широкое распространение методов автомобильной промышленности, сельхозмашиностроения и других отраслях народного хозяйства.

Процесс формирования покрытий в электрическом поле из растворов полимерных (олигомерных) электролитов получил наименование метода электроосаждения, который можно рассматривать как разновидность электрофоретического метода.

К достоинствам электрофоретического метода можно отнести возможность получения равномерных по толщине покрытий на изделиях сложной конфигурации, резкое сокращение потерь материала, повышение скорости процесса и его автоматизации.

4.1.1. Обоснование выбора электродных материалов

Электродные материалы являются ключевым элементом сверхъёмких конденсаторных структур (СКС). Они определяют их энергетические и эксплуатационные характеристики. Электродные материалы для конденсаторных структур **Исследование бактерицидной активности раствора серебра** существенным образом определяет внутреннее сопротивление электролитической ячейки. [95]. В работе, использовалось углеродное волокно типа «Бусофит Т-40», который серийно выпускается отечественной промышленностью Белорусским объединением «Химволокно». Схожие результаты были получены и на углеродных материалах в виде тканей Бусофит Т-1, Бусофит - Т, Бусофит - ТМ-4.

Отличительные особенности углеродного волокна Бусофит:

- сделан на основе ткани из вискозной технической нити (карбонизация, далее - активация).
- гораздо более высокая динамика сорбции по сравнению с активированными углями
- эффективно действует в области низких концентраций (на уровне ПДК и ниже)
- внешний вид: текстильный материал в виде лент, тканей.
- удобен в эксплуатации, легко регенерируется
- толщина материала в пределах 0,2-1,5мм; ширина ленты 20-150мм, ткани - 400-600мм; поверхностная плотность 100-900г/м².
- удельная поверхность по ВЕТ 500-1500 м² /г; объем пор 0,3-0,8 см³/г.

Таблица 4.1 - Спецификация на ткань «Бусофит» [2]

СПЕЦИФИКАЦИЯ НА ТКАНЬ «БУСОФИТ»							
	Бусофит – Т-1		Бусофит – Т			Бусофит – ТМ-4	
	040	055	040	055	060	040	055
Поверхностная плотность, г/м ²	140 ± 20	110 ± 20	240 ± 25	200±25	190 ± 30	790±50	740±50
Содержание золы, %, не более	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Разрывная нагрузка по основе, Н, не менее	250	150	350	200	500	800	500
Ширина, см	49 ± 3	48+3	49 ± 3	48 ± 3	48 ± 3	49±3	48±3
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г, не менее	250	400	250	400	300	250	400
Адсорбционная активность по йоду, %, не менее	110	130	110	130	140	110	130
Предельный объем сорбционного пространства по парам бензола, см ³ /г, не менее	0,35	0,55	0,35	0,55	0,60	0,35	0,55

Влияние электрического сопротивления ткани типа «Бусофит» на параметры электролитической ячейки хорошо видно при анализе эквивалентной электрической схемы, представленной на рисунке 4.1.

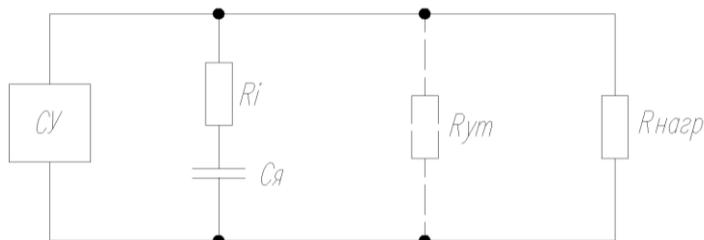


Рисунок 4.1 - Эквивалентная электрическая схема электролитической ячейки с автономной системой управления

R_i в данном случае есть сумма сопротивлений в цепи разряда накопительного элемента

$$R_i = R_э + R_к + R_т + R_б, \text{ в литературе это сопротивление обозначается } ESR,$$

где $R_б$ — сопротивление, определяемое проводимостью бусофита,

$R_э$ — сопротивление электролита,

$R_к$ — сопротивление контакта токоотвод-бусофит,

$R_т$ — сопротивление токоотводов.

Наибольший вклад в этой цепи имеет сопротивление ткани типа «Бусофит», что следует из проведенных исследований.

Из рисунка 4.1 очевидно, что чем больше R_i , тем меньше энергии идет на нагрузку.

Проведенные исследования показали, что наибольший вклад в этой цепи вносит сопротивление ткани типа «Бусофит». При существующих соотношениях R_H и R_i установлено, что 25% энергии, накопленной в ячейке, расходуется на потери. Отсюда следует, очевидная необходимость металлизации углеродного материала тем или иным способом [97-99].

Для получения электрода из исходных углеродистых материалов и снижения электрического сопротивления ткани типа «Бусофит» необходимо решить следующие задачи:

- получение металлического токоъемника гибкого электрода с минимальным переходным сопротивлением, т.е. нанести сплошной слой металла на поверхность ткани типа «Бусофит», который будет являться токоъемником и снизит внутреннее сопротивление ячейки (R_i) за счет снижения величины R_T .

- металлизация отдельных волокон углеродистого материала с целью снижения внутреннего сопротивления и увеличения удельной поверхности.

Перспективным направлением повышения электропроводности и прочности электродов является создание углерод-металлических материалов из смеси углеродных и металлических волокон.

Эти и ряд смежных задач удастся решить за счет интеграции вакуумных технологий металлизации с электроимпульсными технологиями формирования наночастиц металлов в жидкой среде.

4.1.2 Выбор наночастиц металлов для металлизации отдельных волокон углеродистого материала

Для снижения внутреннего сопротивления и увеличения удельной поверхности электродного материала в данной работе используется металлизация отдельных волокон углеродистого материала Бусофит.

В качестве металлов для металлизации углеродного материала были использованы серебро – (Ag), в связи с его высокой электропроводностью, никель (Ni), который в микроэлектронике традиционно используется как адгезионный подслой, а также обладает магнитными свойствами, и титан (Ti), который является основой слоистых керамических материалов, с высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ), достигающей рекордных характеристик ($\epsilon < 10^7$), возникающей при допировании слоистой керамики наночастицами магнитных материалов.

Из научной литературы известно явление изменения характеристик материалов при уменьшении их толщины до десятков нанометров, то есть практически до одномерных и

двумерных структур. В таких объектах значительная часть атомов материала является поверхностью, что приводит к изменению свойств всего объекта за счет роста влияния поверхностной энергии и изменения размерности системы [101]. От размеров существенно зависят теплоемкость, теплопроводность и другие термодинамические и электрические свойства материала [102-104]. Все эти эффекты объясняются увеличением доли поверхностных атомов, ведущим к существенным искажениям кристаллической структуры материала [105,106]. Причем в публикациях утверждается, что зависимость, например, температуры плавления от размеров частиц носит экспоненциальный характер [107].

Создание и изучение наноразмерных материалов – одно из наиболее перспективных и быстроразвивающихся направлений в нанотехнологии и материаловедении. Модифицированные волокна, являются передовыми материалами, свойства которых делает их идеальными претендентами на роль проводящей матрицы с огромной площадью поверхности [100]. Одним из направлений улучшения свойств электродов является модифицирование материала наночастицами металлов, например, технология осаждения наночастиц на поверхность пористых материалов методом электрофореза [100]. Частицы нанометрового размера, осажденные на другой материал, обладают рядом уникальных свойств. Они несут положительный заряд, а их электрофизические и физико-химические свойства определяются размерами наночастиц. Поэтому актуальной технологической задачей является разработка технологии позиционирования наночастиц металлов в поровое пространство материалов с высокой удельной поверхностью. Эта задача может быть решена с использованием метода электрофореза.

4.1.3. Разработка модульный рулонного оборудования для металлизации рулонных материалов с высокой удельной поверхностью

Для металлизации ткани типа «Бусофита» наночастицами металлов методом электрофореза был разработан экспериментальный лабораторный реактор, 3D модель и фотография которого приведены на рисунке 4.2.

На рисунке 4.2 показана принципиальная схема установки для нанесения наночастиц металлов на поверхность пористого материала методом электрофореза. Установка для электрофоретического осаждения наночастиц металла на углеродный материал состоит из металлического электрода (2), который закрепляется в рамку из оргстекла и прижимается сверху крышкой (1), и нижним электродом (5) в основании (4).

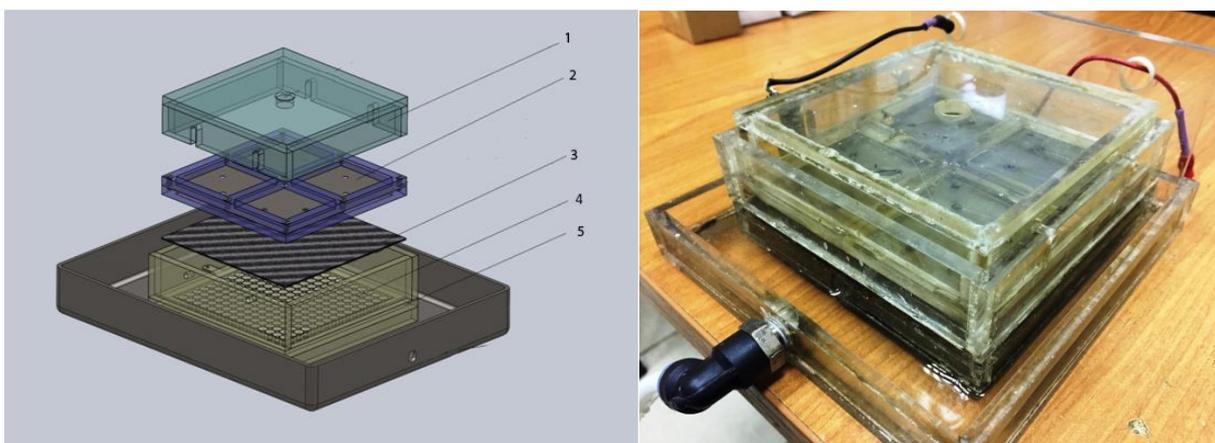


Рисунок 4.2. – Электрофоретический модуль для нанесения наночастиц металлов на материал с высокой удельной поверхностью

- 1- верхняя прижимная крышка
- 2- Металлический электрод, закрепленный в рамку из оргстекла
- 3- Углеродная ткань
- 4- Основание
- 5- Нижний электрод

В основание (4) между электродами (2 и 5) помещалось углеродное волокно типа «Бусофит» (3), прижимается верхней крышкой (1). После чего реактор заполнялся коллоидным раствором с наночастицами серебра или никеля. Электроды (2 и 5) подключаются к источнику питания переменного тока напряжением 40 В. В реакторе происходит электрофорез. 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 рисунке 4.3 представлена система переметки УРМЭ-1, которая обеспечивает нанесение на рулонные материалы пленочное покрытие, обеспечивая высокую производительность и низкую себестоимость продукта.

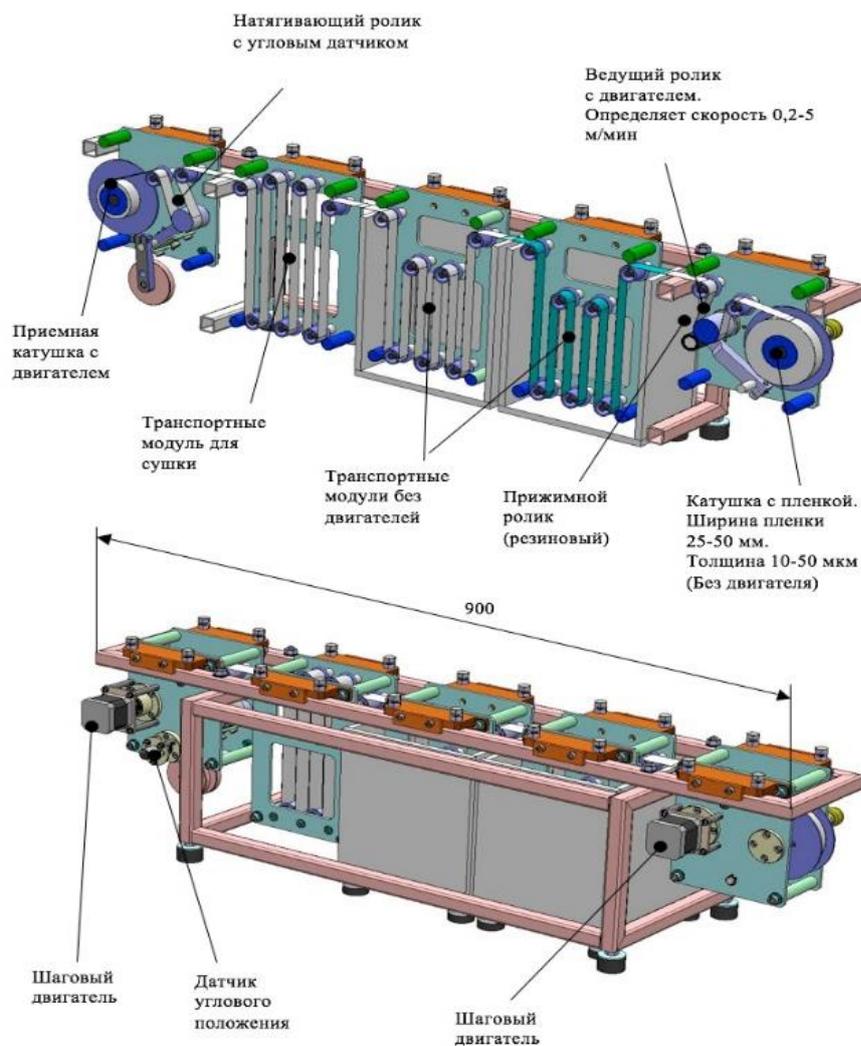


Рисунок 4.3 - Система переметки УРМЭ-1

Система управления установкой УРМЭ-1 предназначена для протяжки плёнки с заданной постоянной скоростью и натяжением, измерением и отображением уровней сигнала с двух аналоговых датчиков от 1 до 10В и управления 3-мя исполнительными устройствами.

Система управления установкой УРМЭ-1, представленной на рисунке 4.4 состоит из двух шаговых двигателей, датчика натяжения, блока реле, блока подключения аналоговых датчиков, микропроцессора с пультом ручного управления, а также персонального компьютера.



Рисунок 4.4 – Система управления установкой УРМЭ-1

Растворы с наночастицами серебра (Ag) и никеля (Ni) получают с помощью электроимпульсной технологии, т.е. методом импульсного электрического разряда между электродами, изготовленными из соответствующего металла, погруженными в дистиллированную воду.

Коллоидный раствор необходимый для обработки материала получается методом импульсного электрического разряда. После получения гидрозоля, перистальтическим насосом он закачивается в ванны, которые совмещены с транспортными модулями. На транспортных модулях закреплены электроды, служащие анодом, на которое подается напряжение с блоков питания. В качестве катода выступает сама лента. Таким образом, между лентой и электродами возникает разность потенциалов, которая ведет к перемещению заряженных наночастиц в растворе. Обработка материала происходит до момента, пока материал не попадет в транспортный модуль-сушка, в котором благодаря фену осуществляется процесс сушки. По окончании процесса модификации углеродного волокна, происходит его наматывание в модуле приема ленты. После всех вышесказанных действий обработанный материал помещается в лоток. На рисунке 4.5. показана схема обработки материала.

4.2 Разработка наноструктурированных электродных материалов для суперконденсаторов

4.2.1 Исследование структуры покрытий при комплексном осаждении титана в вакууме, а серебра и никеля из жидкой фазы методом электрофореза

На рисунке 4.6 представлены исходного углеродного материала типа «Бусофит» без покрытия, а на рисунке 3.13 - фотографии и снимки с помощью электронно-лучевого микроскопа с нанесенным слоем металла на поверхность типа «Бусофита». Слой металла выполняет функцию токосъемника.

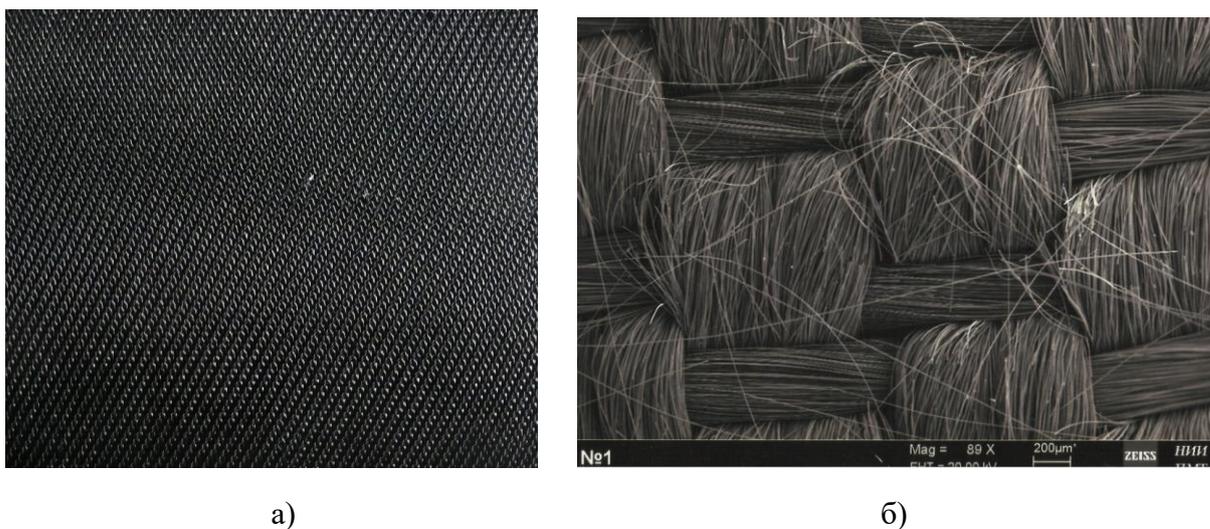


Рисунок 4.6 - Фотография исходной ткани типа «Бусофит» без покрытия

а) обычное фото, б) снимок с электронного микроскопа

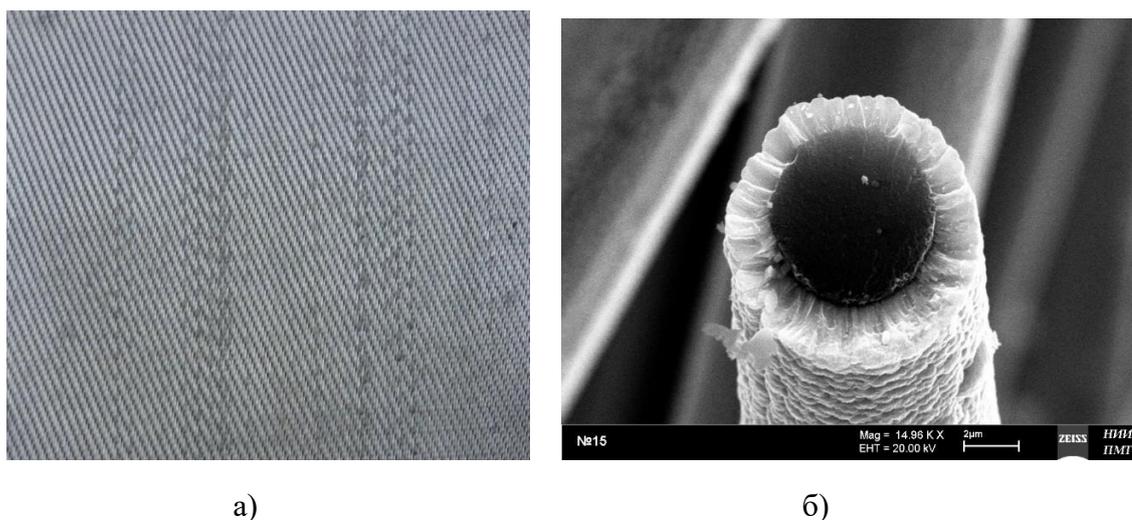


Рисунок 4.7 – Фотография ткани типа «Бусофит» с нанесенным слоем титана:

а) - обычное фото, б) - снимок с электронного микроскопа

На рисунке 4.7 (б) отчетливо видна отдельно взятая нить ткани типа «Бусофит» с нанесенным слоем титана. На снимке указаны толщины нити (6,131 мкм) и слоя металла (2,052 мкм).

Нанесение слоя металла на ткань типа «Бусофит» приводит к снижению внутреннего сопротивления R_i (ESR) и увеличению емкости электролитической ячейки.

Вторая, существенно более сложная технологическая задача - нанесение слоя металла на каждую ниточку, решается за счет интеграции вакуумных технологий металлизации с электроимпульсными технологиями формирования наночастиц в жидкой среде. При этом на осаждаемой поверхности выращивается пленка, имеющая столбчатую структуру с сильно развитой поверхностью. На сегодняшний день минимальная толщина ткани типа «Бусофит» в экспериментальном исполнении составляет 250-300 мкм, что соответствует 45-50 слоям отдельно взятых нитей, расположенных друг над другом. Поэтому полностью, на всю глубину, нанести сплошной слой металла на каждую нить в вакууме не удастся. В связи с этим актуальной задачей является разработка технологии нанесения покрытий из жидкой фазы, когда исходная ткань полностью погружается в жидкость содержащую наночастицы металла, которые затем электрическим полем позиционируются на отдельно взятые нити. Возможность формирования сплошных покрытий на поверхности твердого тела из наночастиц металлов возникает за счёт резкого снижения их температуры плавления с уменьшением размера. На рисунке 4.8 представлены снимки металлизированных волокон ткани типа «Бусофит», полученные с помощью электронно-лучевого микроскопа. Как видно, никель осаждается на Бусофит тонким слоем, а серебро на поверхности нити формируется в виде крупных наночастиц и кристаллитов, развивая поверхность волокна.

Эксперимент по осаждению серебра на предварительно металлизированные никелем волокна ткани типа «Бусофит» также не позволил получить единый слой серебра, которое осаждалось на подслое никеля так же, как и на исходной ткани. (рисунок 4.8 г.).

Исследование состава осаждаемых покрытий позволяет сделать вывод о отсутствии посторонних примесей в процессе формирования покрытия. Рентгеноспектральный микроанализ модифицированной наночастицами серебра нить Бусофита представлен на рисунке 4.9.

Видно, что удастся получить пористый титан на отдельно взятой нити ткани типа «Бусофит» (рисунок 4.7 б). На рисунке 4.8 б показано, что при совместном осаждении титана в вакууме, а серебра и никеля из наночастиц электрофорезом, наблюдаются разные формы шероховатости, например, образование усов (нитей), дендритов, комков, мостиков,

которые могут существенным образом изменять характеристики электролитических ячеек.

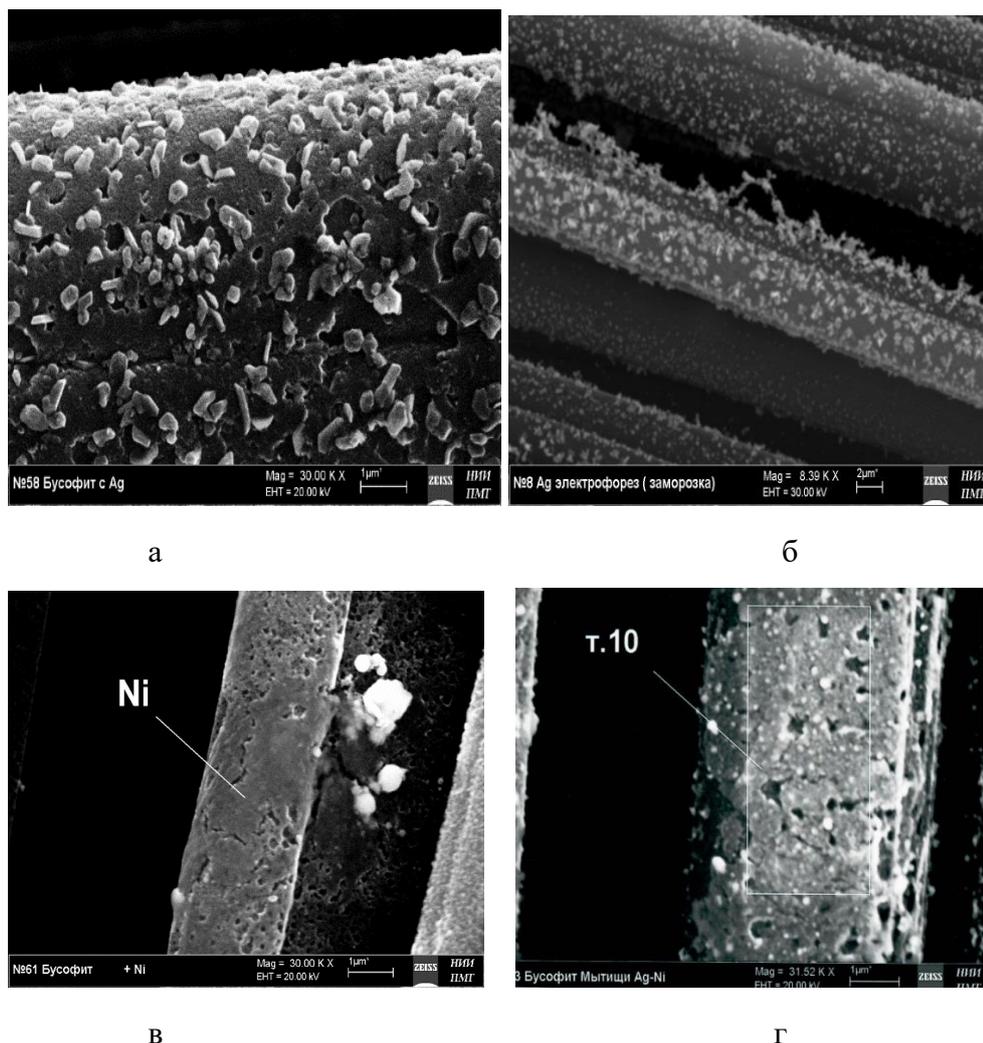


Рисунок 4.8 – Комплексная металлизация ткани типа «Бусофит» в вакууме (нанесение титана) и методом электрофореза (нанесение серебра и никеля).

- а) Отдельно взятая нить ткани типа «Бусофит» покрытая титаном и модифицированная наночастицами серебра
- б) Модифицированная наночастицами серебра ткань типа «Бусофит» предварительно металлизированная титаном.
- в) Ткань типа «Бусофит», с нанесённым слоем никеля.
- г) Нить ткани типа «Бусофит» металлизированная серебром по никелю

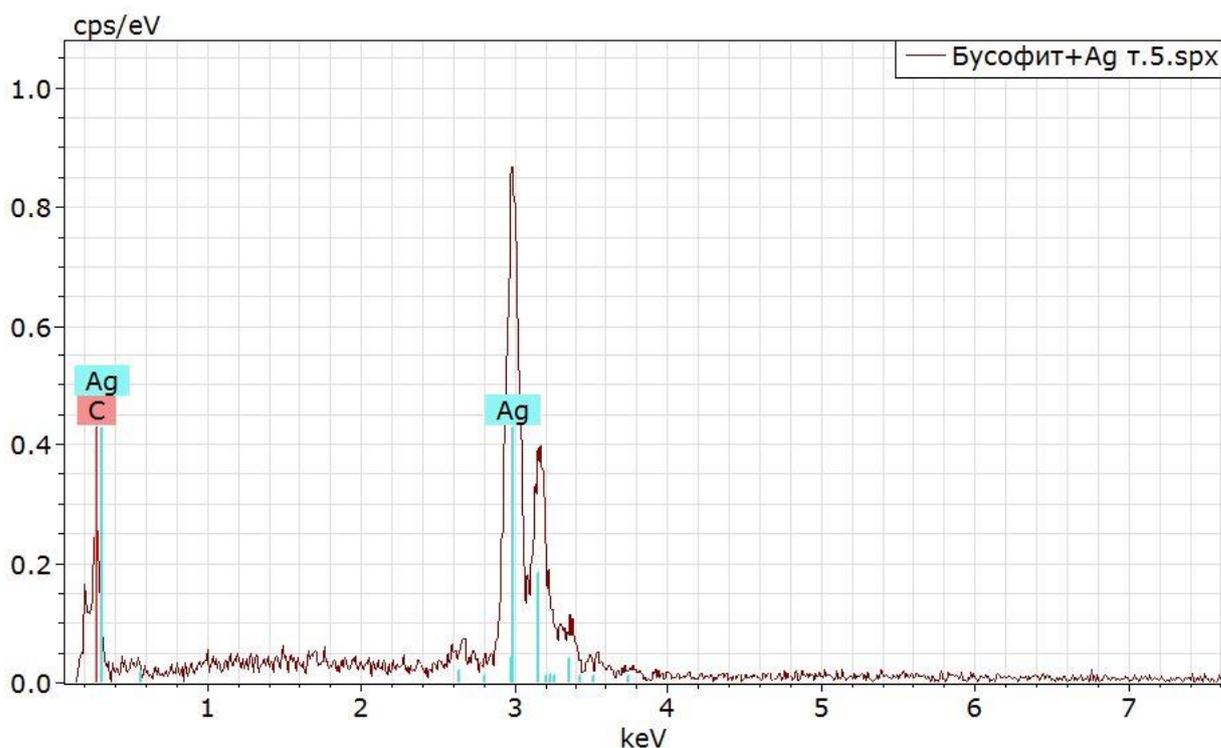


Рисунок 4.9 – Рентгеноспектральный микроанализ модифицированной наночастицами серебра нить Бусофита

Поэтому возникла необходимость исследовать влияние условий осаждения наночастиц металлов на характеристики электролитической ячейки. Это позволило показать перспективность этой технологии при создании электродных материалов для конденсаторных структур установить

4.2.2 Влияние электрического напряжения на процесс электрофоретического осаждения наночастиц металлов

В работе рассматривался электрофоретический метод осаждения наночастиц металлов, основанный на использовании постоянного, переменного и импульсного напряжения. Исследования влияния формы тока и его величины при электрофорезе на удельные характеристики электролитической ячейки позволили установить, что периодическое изменение полярности, позволяет сформировать покрытие с максимальной энергоёмкостью. Для борьбы с приставшими пузырьками водорода при его попутном выделении также рекомендуется использовать попеременное изменение полярности.

На рисунке 4.10 показана зависимость удельной ёмкости конденсаторной ячейки от напряжения, приложенного к электродам в процессе осаждения наночастиц серебра.

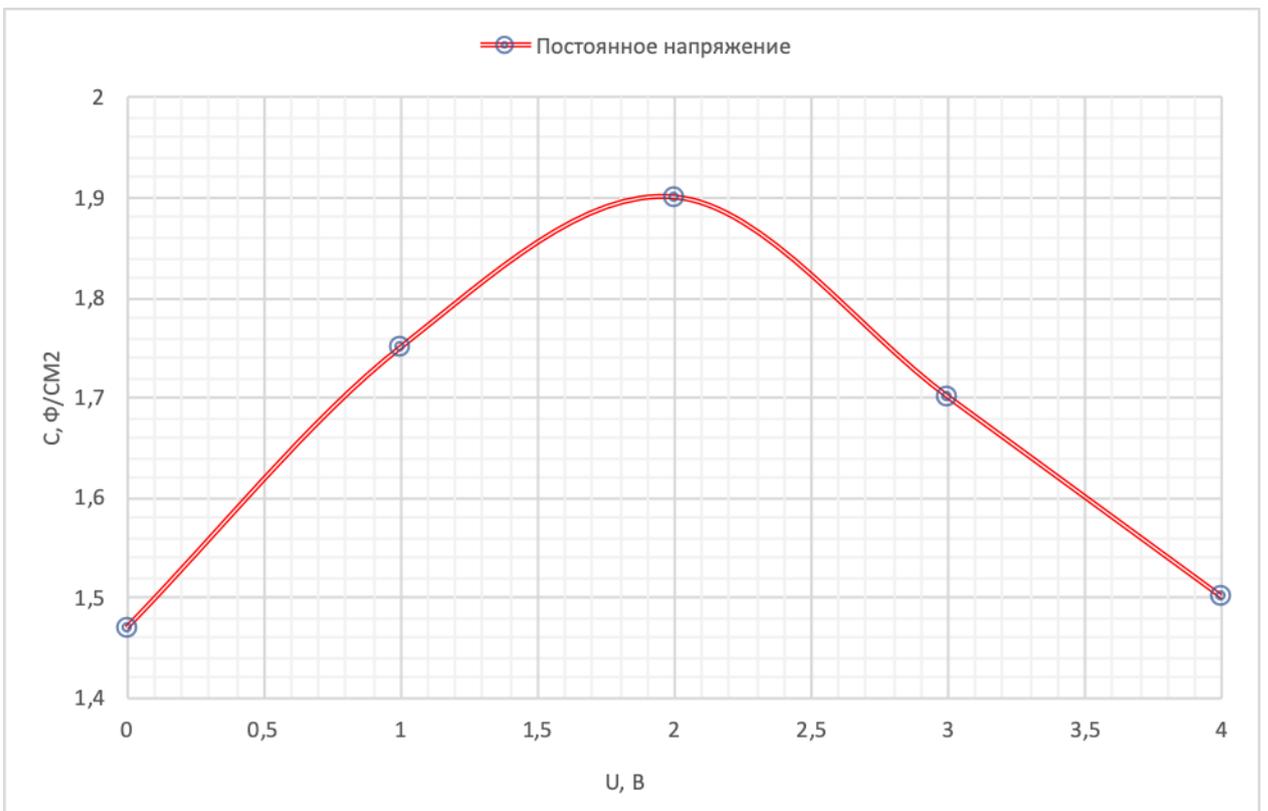


Рисунок 4.10 – Кривая зависимости удельной ёмкости конденсаторной ячейки от напряжения, приложенного к электродам в процессе осаждения НЧ серебра (постоянное напряжение)

На графике видно, что лучшая удельная ёмкость достигается при напряжении 2В и составляет 1.9 Ф/см², что улучшило изначальный результат на 30%.

На рисунке 4.11 показана зависимость удельной ёмкости конденсаторной ячейки от напряжения, приложенного к электродам в процессе осаждения наночастиц серебра (импульсный и переменный ток).

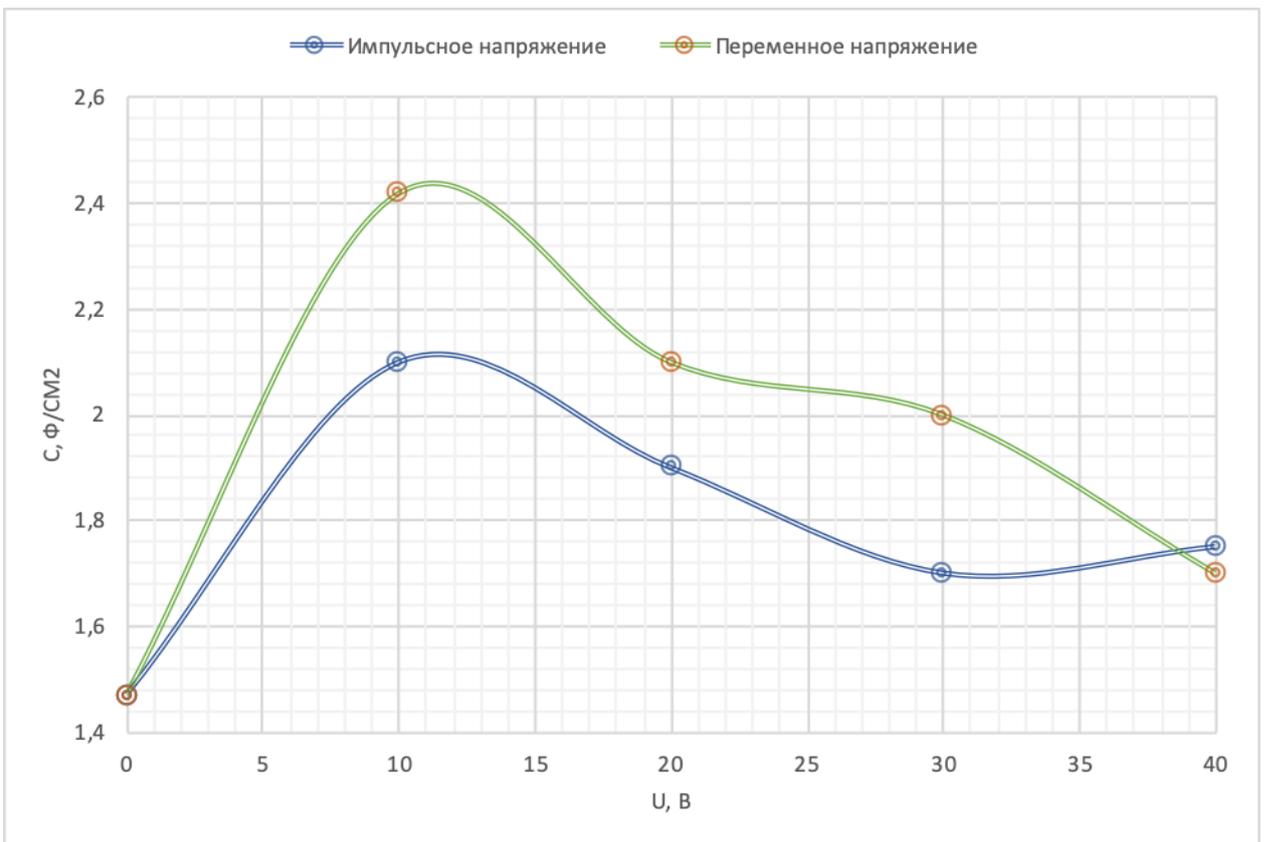


Рисунок 4.11 - Зависимость удельной ёмкости конденсаторной ячейки от напряжения, приложенного к электродам в процессе осаждения НЧ серебра (импульсное и переменное напряжение)

На графике видно, что лучшая удельная емкость достигается при напряжении 10В при переменном напряжении и составляет 2.4 Ф/см^2 , что улучшило результат на 63%. При импульсном режиме наивысший результат также достигается при напряжении 10В значение удельной емкости увеличивается до $2,1 \text{ Ф/см}^2$, что улучшило результат на 42%.

Помимо емкости также основным требованием к электродному материалу является высокая проводимость, которая определяет внутреннее сопротивление источника (ESR).

На рисунке 4.12 показана кривая зависимости внутреннего сопротивления конденсаторной ячейки от напряжений, приложенных к электродам в процессе осаждения наночастиц серебра.

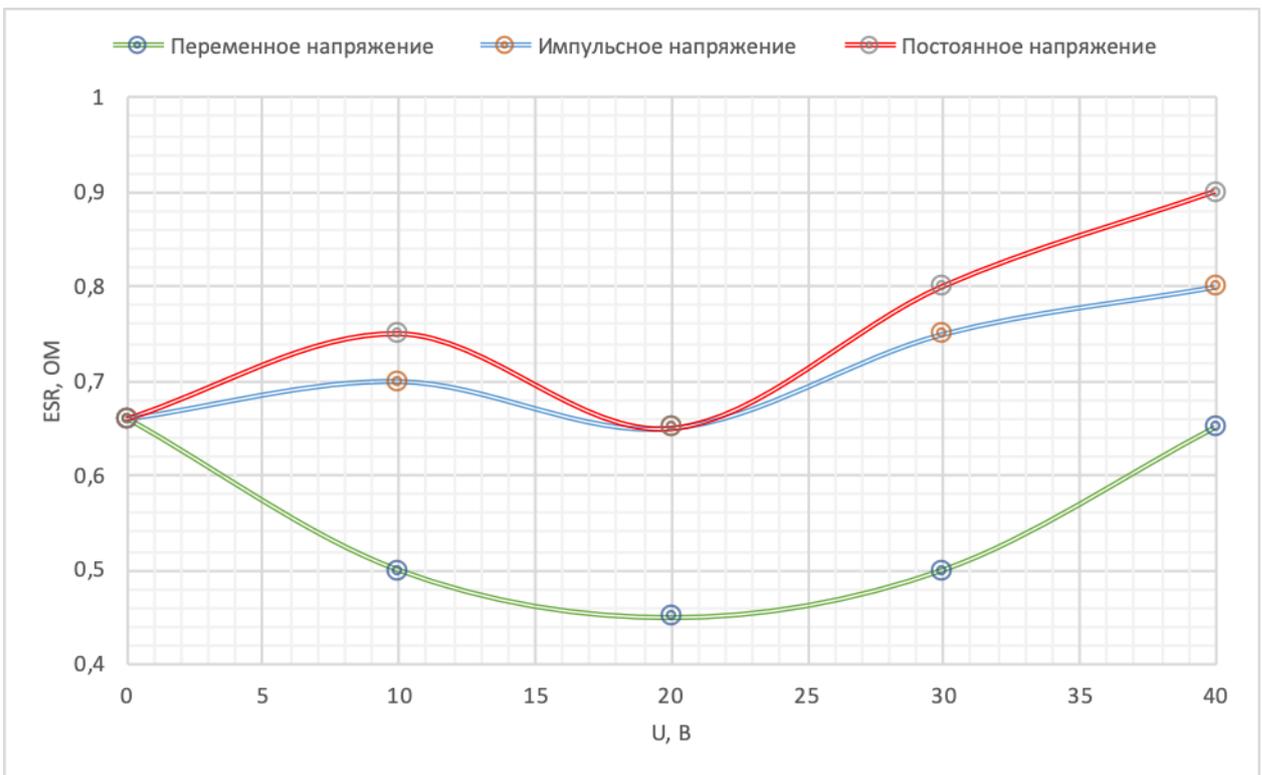


Рисунок 4.12 - Зависимость внутреннего сопротивления конденсаторной ячейки от напряжения, приложенного к электродам в процессе осаждения НЧ серебра (постоянное, импульсное и переменное напряжение)

Из рисунка видно, что наименьшее внутреннее сопротивление достигается при напряжении 20В во всех случаях. Однако наименьшее внутреннее сопротивление ячейка имеет при осаждении переменным напряжением 20В и составляет $\sim 0,45$ Ом, что составляет уменьшение ESR на 32%.

4.2.3 Влияние температуры на процесс электрофоретического осаждения наночастиц металлов

С повышением температуры растет величина ξ - потенциала, так как увеличивается тепловое движение ионов и толщина ДЭС, но при этом возможно снижение седиментационной устойчивости коллоидного раствора, что в свою очередь приведет к коагуляции наночастиц и увеличению их размеров. Одновременно с этим возможно возрастание десорбции потенциалопределяющих ионов. При понижении температуры наблюдается обратная зависимость. Процесс осаждения наночастиц проводили при напряжении 40 вольт и скорости протекания 1 л/мин.

На рисунке 4.13 показана кривая зависимости ёмкости конденсаторной ячейки от температуры коллоидного раствора серебра.

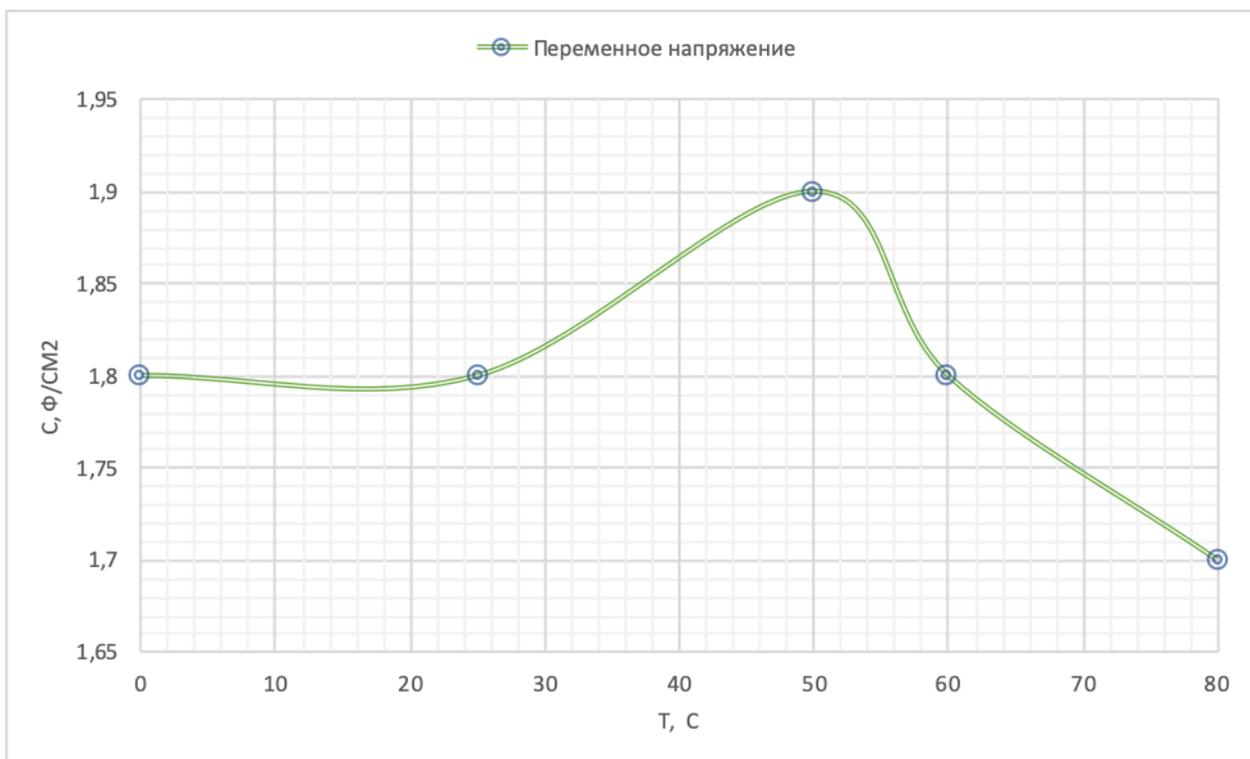


Рисунок 4.13 Зависимости ёмкости конденсаторной ячейки от температуры гидрозольа серебра при электрофоретическом осаждении (переменное напряжение)

На рисунке 4.13 видно, что при температуре 50°C самые высокие показатели ёмкости, только разница составляет всего 0,1Ф/см². Таким образом, производить нагрев жидкости перед электрофорезом не целесообразно.

4.2.4 Влияние скорости потока гидрозольа на электрофоретическое осаждение наночастиц металлов

Явные достоинства ткани Бусофит при проведении электрофоретического осаждения, связаны, прежде всего, с большой реакционной поверхностью электрода, состоящего из волокон углерода диаметром примерно 6 мкм.

Для подачи гидрозольа в установку использовался погружной насос со встроенным регулятором скорости подачи жидкости. Слишком высокая скорость подачи жидкости обеспечивает вымывание осажденного на поверхности ткани типа «Бусофит» металлического слоя из наночастиц серебра. Процесс осаждения наночастиц проводили при напряжении 40 вольт и комнатной температуре.

На рисунке 4.14 показана кривая зависимости ёмкости конденсаторной ячейки от скорости протекания жидкости через электрофоретическую установку.

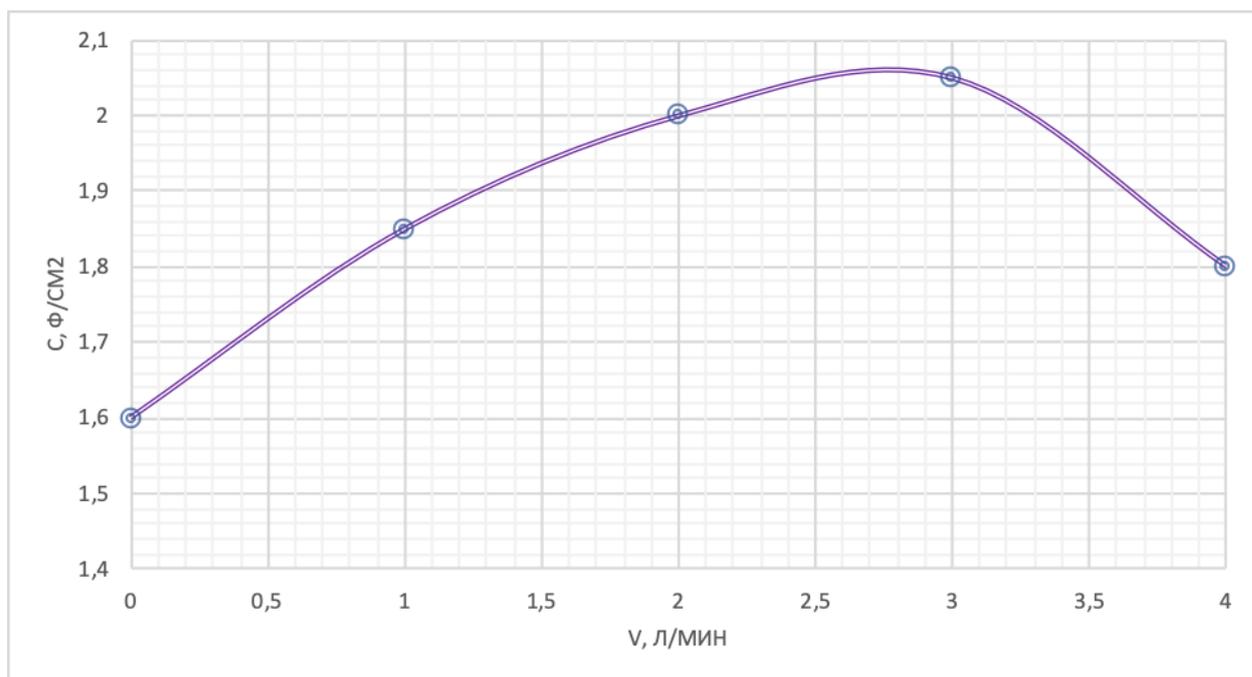


Рисунок 4.14 - Кривая зависимости ёмкости конденсаторной ячейки от скорости протекания жидкости через электрофоретическую установку

4.2.5 Влияние площади соприкосновения электродных материалов на электрические параметры ячейки КС

Ёмкость конденсатора зависит в первую очередь от величины поверхности электродных материалов (рис.4.15). Нанесение слоя металла на ткань типа «Бусофит» приводит к снижению внутреннего сопротивления (ESR) и увеличению ёмкости электролитической ячейки. Удельная ёмкость рассчитывалась на 1 грамм конденсатора. При электроимпульсной металлизации переменным напряжением 20В со скоростью потока 2,7 л/м удалось получить ячейку 9 см² с удельной ёмкостью 2,9 Ф/см (4,5 Ф/г), что составляет улучшение в 1,8 раза, улучшение ESR составляет 32% (0,45 Ом). Из данных зависимостей можно предположить, что конденсаторная ячейка с электроимпульсной металлизацией с площадью соприкосновения электродных материалов 670 см² может достичь удельной ёмкости 17 Ф/г и ESR 0,1 Ом, удельная энергия ~60 Вт·час/кг (Рисунок 4.15 и 4.16).

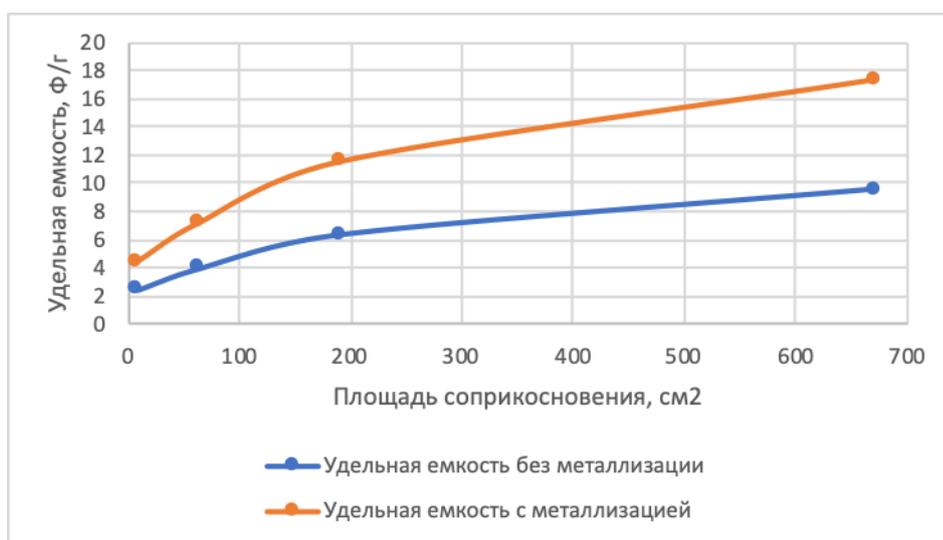


Рисунок 4.15 Зависимость удельной электрической ёмкости от площади соприкосновения электродных материалов в ячейке

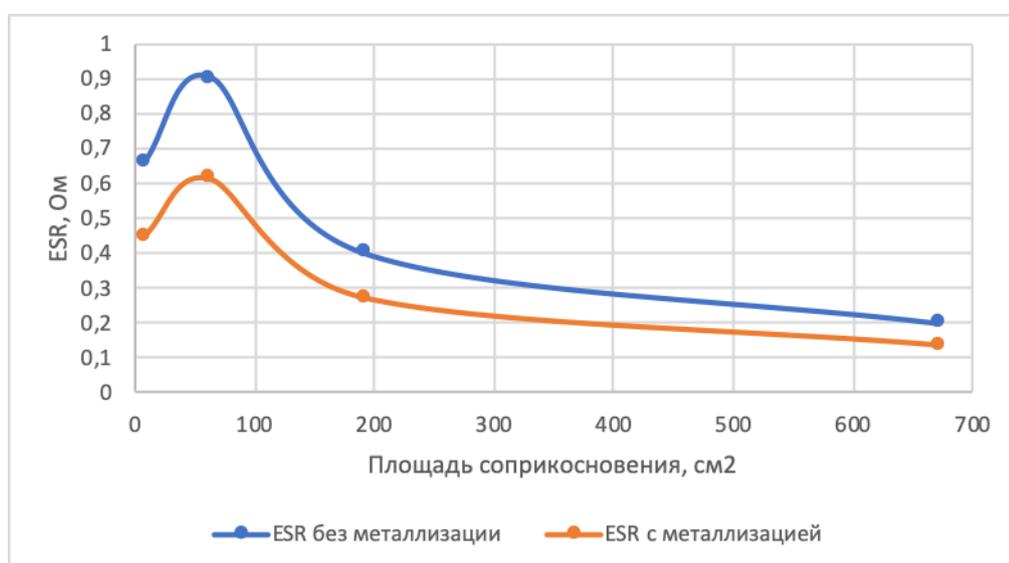


Рисунок 4.16 – Зависимость электрического сопротивления конденсаторной структуры (ESR) от площади соприкосновения электродных материалов

На рисунке 4.16 показана зависимость электрического сопротивления конденсаторной структуры (ESR) от площади соприкосновения электродных материалов. Сопоставляя рисунок 4.15 и 4.16 можно сделать вывод, что удельная энергоёмкость КС растёт прямо пропорционально площади соприкосновения электродных материалов в ячейке и обратно пропорционально ESR.

Внутреннее сопротивление конденсатора определяется суммой не зависящих параметров (сопротивление электродных материалов, контактов на границе раздела электродный материал – токосъёмник, электролита и целого ряда других факторов). Площадь соприкосновения токосъёмника с электродным материалом является одним из определяющих параметров. Поэтому можно сделать предположение о том, что снижение

ESR в КС приводит к увеличению удельной энергоёмкости, а тонкоплёночные технологии, в отличие от традиционных толстоплёночных технологий, в широких пределах могут обеспечивать управление этим параметром.

Конденсаторные структуры после сборки тренировали на измерительном стенде с целью удаления следов воды для увеличения рабочего напряжения. (рисунок 4.17). В результате, удаётся увеличить рабочее напряжение до 4,5-5 вольт. Это соответствует максимальной удельной энергоёмкости 25-30 Вт*час/кг. В данной конструкции теоретически возможно повышение рабочего напряжения выше 5 вольт при сборке в «сухой» комнате при полном отсутствии влаги. В этом случае удельная энергоёмкость КС может превысить удельную энергоёмкость свинцовых аккумуляторов.



Рисунок 4.17 – Внешний вид конденсаторных структур

Таким образом металлизация электродного материала позволяет добиться улучшения характеристик конденсаторной структуры и является актуальным и перспективным направлением в разработке накопителей энергии.

4.3 Исследование бактерицидных свойств наночастиц металлов

Поскольку разработанный метод синтеза позволяет получать растворы металлов в коллоидной форме с узким распределением по размерам и высокой степенью чистоты необходимо оценить применимость данного метода в области биотехнологий и медицины, где параметр чистоты получаемых продуктов является наиболее приоритетным среди прочих. Для этого следует оценить биологическую активность получаемых растворов по стандартным методикам.

4.3.1 Исследование биологических свойств различных жидких сред, содержащих наночастицы металлов, полученные электроимпульсным методом

Были проведены испытания оценки биологических свойств различных жидких сред, содержащих наночастицы металлов, полученные электроимпульсным методом. Испытания проводились в ФГУ “48 ЦНИИ Минобороны России”.

Цель эксперимента: Сравнительная оценка биологических свойств различных ультрадисперсных систем, полученных методом электроимпульсного диспергирования в жидких средах.

Материалы и оборудование: Образцы растворов представлены в таблице 4.2.

Таблица.4.2 Образцы растворов на исследование биологических свойств

№	Диспергируемый материал	Дисперсионная среда
6	Ag	Дистил. вода
7	Ag	водный раствор додекана
8	Ag	Спирт 96°
9	Ag	водный раствор Петролейного Эфира
10	Ag	водный раствор Додecilсульфат натрия
11	Ag	водный раствор полиэтиленгликоля
12	Ag	водный раствор поливинилового спирта (ПВС)
13	Ag	водный раствор желатина
14	Ti	Дистил. вода
16	Cu+Co	Дистил. вода
17	Zr	Дистил. вода
18	Zr+Cu	Дистил. вода
19	Cu	Дистил. вода
20	W	Дистил. вода
21	Ag	Дистил. вода

№	Диспергируемый материал	Дисперсионная среда
22	Ni	Дистил. вода
24	Ag	Спирт 40°

Микроорганизмы: 1 - β -гемолитический золотистый стафилококк *S.aureus* ATCC 25178; 2 - синегнойная палочка *P.aeruginosa* PA 26; 3 - восковая палочка *B.cereus* ATCC 10702; 4 - сенная палочка *B.subtilis*; 5 - кишечная палочка *E.coli* 803 (лабораторный штамм). Бактерии хранятся в коллекции микробных культур ФГУ «48 ЦНИИ Минобороны России».

Жидкие (ЖПС) и плотные (ППС) питательные среды готовили на основе перевара Хоттингера.

В работе использовали сырьё, реактивы, препараты, отвечающие требованиям действующих нормативных документов.

Антибактериальные свойства ультрадисперсных систем оценивали модифицированным диско-диффузионным методом определения зон задержки микробного роста [13,14].

Лабораторная посуда: Чашки Петри.

Ход и результаты экспериментов:

На поверхность плотной питательной среды в чашках Петри наносили культуру одного из исследуемых штаммов бактерий для получения сплошного роста. После подсыхания поверхности питательной среды на поверхности агаровой пластинки укладывали тест объекты (кусочки бинтов), смоченные в цельной суспензии наночастиц. Через 24 часа экспозиции при оптимальной температуре выращивания культур в чашках Петри контрольные тест объекты снимали с поверхности питательной среды для определения “прозрачных” участков (зон задержки / отсутствия роста бактерий).

Оценка антибактериальной активности образцов.

Результаты представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Чувствительность бактерий тест-штаммов к воздействию исследуемых образцов

Номер образца раствора	Антибактериальная эффективность УДС в отношении:				
	<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>B.cereus</i>	<i>B.subtilis</i>
6	+++	+	+++	+	+
7	+	0	+++	+	+
8	+++	+++	+++	+++	+++
9	+++	0	+++	+++	+++
10	+++	+++	+++	+++	+++
11	++	0	+++	+++	+++
12	+++	++	+++	+++	+++
13	+	+++	+++	+++	+++
14	+	+++	+++	++	+++
16	+++	+++	+++	+++	+++
17	+++	+++	+++	+++	+++
18	+++	+++	+++	+++	+++
19	++	+++	+++	+++	+++
20	+	+++	+++	+++	+++
21	+++	+++	+++	+++	+++
22	+++	+++	+++	+++	+++
24	+++	+++	+++	+++	+++

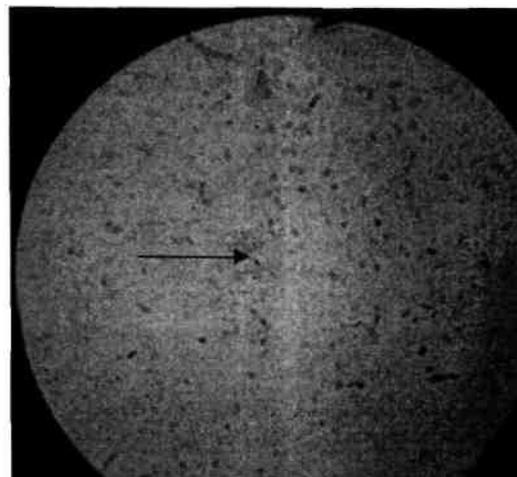
Приведенные результаты свидетельствуют о высокой антибактериальной активности исследованных образцов растворов, за исключением №7, №11, №13, №14, №20 (см. таблица 4.2), у которых для отдельных тест-штаммов не выявился в полной мере бактерицидный эффект. Малый бактерицидный эффект этих образцов объясняется возможно тем, что в данных растворах наночастицы имели другое распределение по размерам в сторону крупных частиц, что снизило показатель эффективности.

Бинт, обработанный раствором серебра, характеризуется высокой бактерицидной эффективностью: в местах прилегания ткани бинта к агаровой поверхности питательной среды формируется четко различимая стерильная зона, свободная от роста тест-штаммов, сохраняющаяся в течение 72 часов.

Бактерицидный эффект наночастиц серебра на отдельные микробные клетки показан на рисунке 4.18.



Интактные бактерии



Деструкция бактериальных клеток

Рисунок 4.18 – Бактерицидная активность наночастиц серебра в отношении *B.cereus* ATCC 10702. Окраска по Граму, x1000

На микрофотографиях мазков, окрашенных по Граму, видна полная деструкция клеток *B.cereus* ATCC 10702 под влиянием наночастиц серебра.

Выводы

1. Исследуемые образцы растворов, в частности №8, №10, №12, №16, №17, №18, №21, №22, №23 проявили выраженные антибактериальные свойства.

2. Установлено, что под влиянием раствора серебра происходит фрагментация клеточной стенки бактерии с последующей деструкцией бактериальной клетки. Деструкция наступает спустя 4 час после взаимодействия с наночастицами серебра, а бацилл – через 48 часов.

3. Бинт, пропитанный раствором серебра, обладает выраженной бактерицидной активностью в отношении всех исследованных тест-штаммов бактерий, что предопределяет возможность использования такого перевязочного материала в клинической практике.

4.3.2. Исследование бактерицидной активности раствора серебра

Наиболее интересным металлом с точки зрения медицины является серебро о бактерицидных свойствах которого известно достаточно давно [107].

Нормы ПДК на серебро - $50 \cdot 10^{-6}$ г/л. Если в виде атомов (ионов Ag^+) то это - 10^{17-18} шт/л – биологическая активность очень значительна, а если это "кусочком", то ничтожно мала.

Испытания проводились в ФГБУ «МНИОИ им. П.А. Герцена» Минздрава России.

Для испытаний были представлены образцы, содержащие наночастицы серебра в концентрации 50 мг/л.

Бактерицидную активность препаратов определяли методом диффузии в мясо-пептонный агар.

Методика проведения испытаний

Для определения бактерицидной активности раствора использовали следующие тест-культуры: *Enterococcus Faecalis*, *Klebsiella Pnemoniac*, *Staphylococcus aureus*.

Культуры микроорганизмов выращивали на скошенном мясо-пептонном агаре при 37°C в течение 24 часов, затем производили смыв физиологическим раствором и по стандарту мутности устанавливали концентрацию 10 м.к./мл. Готовили серийные разведения культур в физиологическом растворе до 10 м.к./мл. По 1 мл каждой культуры смешивали с 10-12 мл расплавленного и остуженного до 45 °С мясо-пептонного агара и выливали в чашку Петри (глубинный посев). После застывания агара и подсушивания специальным пробойником, с соблюдением условий стерильности, в агаре делали лунки диаметром 4 мм. В лунки вносили испытуемый раствор. Учет производили по зоне задержки роста культуры спустя 24 часа инкубирования посевов при 37 °С. Опыты проводились в пяти повторностях.

Результаты испытаний

На рисунке 4.19 показаны контрольные образцы «К» с тест-культурой *Enterococcus Faecalis* и исследуемые образцы с добавлением раствора серебра «Ag».

На рисунке 4.20 показаны контрольные образцы «К» с тест-культурой *Klebsiella Pnemoniac* и исследуемые образцы с добавлением раствора серебра «Ag».

На рисунке 4.21 показаны контрольные образцы «К» с тест-культурой *Staphylococcus aureus* и исследуемые образцы с добавлением раствора серебра «Ag».

Фармакологическое действие

Исследования показали, что действие серебра на бактериальную клетку, в свете современных данных, заключается в том, что металл сорбируется клеточной оболочкой. При этом оболочка играет защитную функцию. Сама же клетка остаётся жизнеспособной, хотя нарушается функция её деления – наступает так называемый бактериостатический эффект. Как только на поверхности клетки собирается избыточное количество серебра, последнее активно проникает внутрь клетки и задерживается цитоплазматической мембраной, в которой расположены основные ферментные системы клетки.

Для того, чтобы вызвать гибель микробной клетки, достаточно блокировать хотя бы один фермент, удерживаемый цитоплазматической мембраной. А ионы серебра блокируют большинство ферментов микроорганизма, чем вызывают его неминуемую гибель.

Заключение

Таким образом, гидрозоль оказывает бактерицидное действие в отношении *Enterococcus Faecalis*, *Klebsiella Pnemoniac*, *Staphylococcus aureus* при концентрации наночастиц серебра 50 мг/л.



Рисунок 4.19 – Результаты испытаний с бактерией *Enterococcus Faecalis*



Рисунок 4.20 – Результаты испытаний с бактерией *Klebsiella Pnemoniac*

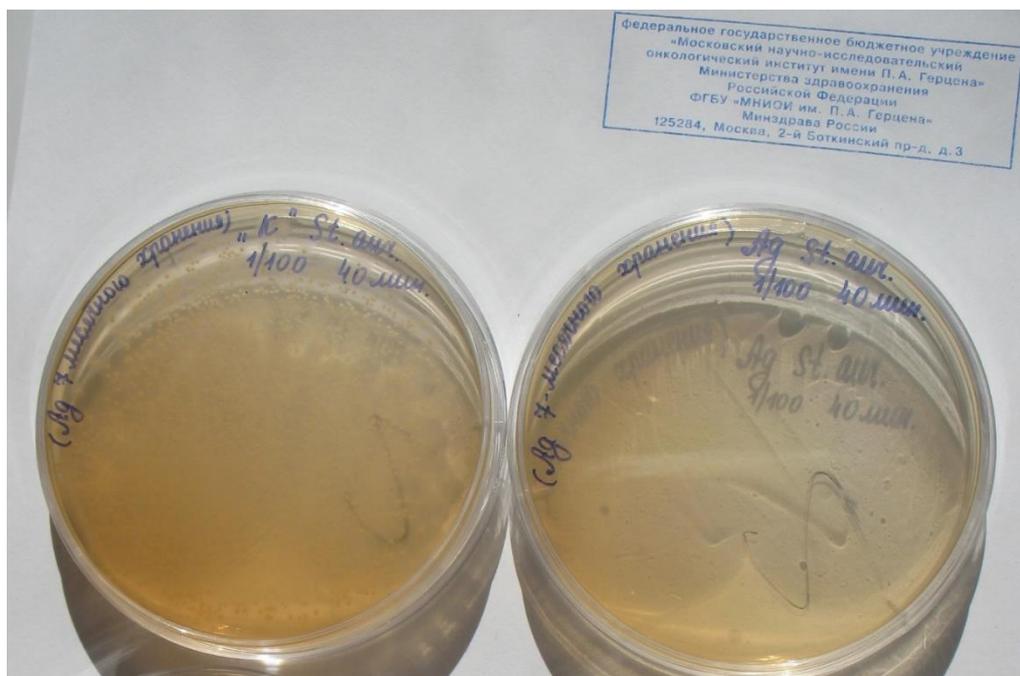


Рисунок 4.21 – Результаты испытаний с бактерией *Staphylococcus aureus*

Наночастицы серебра обладают высокой биоцидной эффективностью благодаря своей развитой поверхности, создающей огромный по площади контакт с окружающей средой. Медленное окисление серебра с эмиссией ионов Ag^+ в окружающую среду обеспечивает антимикробные свойства металлического серебра. Кроме того, наносеребро с размерами $2 \div 5$ нм способны проникать сквозь клеточные мембраны и воздействовать на внутриклеточные процессы изнутри.

В работе [107] показано, что внутрь клетки патогенных микроорганизмов проникают наночастицы диаметром до 10 нм. Это объясняет то, что бактерицидный эффект наночастиц серебра сильно зависит от их размера и возрастает с его уменьшением. Была рассчитана доля биологически активных наночастиц в растворе наночастиц серебра, которая составила всего $\approx 0,1$ %, кроме того, уменьшение размеров наночастиц сказывается на увеличении их поверхности и суммарной биоцидной активности. Эти обстоятельства и определяют высокую антимикробную активность наносеребра диаметром до 10 нм. Известно, что бактериальная стенка состоит в том числе из серо и фосфорсодержащих молекул, а серебро химически активно по отношению S и P, что возможно и лежит в основе механизм деструкции патогенных бактерий.

Отдельное испытание бактерицидной активности растворов серебра проводили в Всероссийском Научно-Исследовательском Институте Ветеринарной Санитарии, Гигиены и Экологии Россельхозакадемии (ГНУ ВНИИВСГЭ РОССЕЛЬХОЗАКАДЕМИИ).

Для испытаний были представлены два образца препарата, содержащие наночастицы серебра в концентрациях:

- препарат № 1 10 мг/л,
- препарат № 2 40 мг/л.

Бактерицидную активность препаратов определяли методом диффузии в агар. Результаты испытаний препаратов с наночастицами серебра представлены в таблицах 4.4 и 4.5.

Таблица 4.4 – Бактерицидная активность препарата №1

Наименование тест-культуры	Зона задержки роста в мм					
	Концентрация наночастиц серебра					
	10 мг/л	5 мг/л	2 мг/л	1 мг/л	500 мкг/л	100 мкг/л
Staphylococcus aureus	0	0	0	0	0	0
Esherichia colli	15	10*	0	0	0	0
Proteus vulgaris	12	0	0	0	0	0
Proteus mirabilis	0	0	0	0	0	0
Pseudomonas aeruginosa	12	10**	0	0	0	0
Salmonella 1 enteritidis	0	0	0	0	0	0

*- снижение интенсивности роста культуры

** - значительное снижение интенсивности роста культуры

Таблица 4.5 – Бактерицидная активность препарата №2

Наименование тест-культуры	Зона задержки роста в мм					
	Концентрация наночастиц серебра					
	40 мг/л	20 мг/л	10 мг/л	5 мг/л	2 мг/л	1 мг/л
Staphylococcus aureus	12*	10*	0	0	0	0
Esherichia coli	20**	15**	13*	0	0	0
Proteus vulgaris	15	10	10	0	0	0
Proteus mirabilis	16*	10*	0	0	0	0
Pseudomonas aeruginosa	20	15	10	10*	0	0
Salmonella enteritidis	15	15**	12**	0	0	0

*- снижение интенсивности роста культуры

** - значительное снижение интенсивности роста культуры

Заключение

Таким образом, препарат №1 оказывал бактерицидное действие в отношении *Esherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa* при концентрации наночастиц серебра 10 мг/л, а также бактериостатическое действие при концентрации 5 мг/л. В отношении *Proteus vulgaris* также отмечено бактериостатическое действие наночастиц серебра в концентрации 10 мг/л.

Препарат №2 в отношении *Staphylococcus aureus* оказывал бактериостатическое действие при концентрации наночастиц серебра 40 мг/л и 20 мг/л. Препарат обладал бактерицидной активностью в отношении *Esherichia coli* при содержании наночастиц серебра 40 мг/л и 20 мг/л и бактериостатической активностью при 10 мг/л.

4.3.3 Испытания бактерицидных свойств поверхностей, обработанных раствором серебра

Для испытания использовался гидрозоль, содержащий наночастицы серебра в концентрации 50 мг/л.

Методика проведения испытаний

Дезинфицирующие свойства препаратов определяли в опытах с искусственно загрязненными бактериями Золотистого стафилококка и Эшерихии коли и тест-объектами, представляющие собой стерильные пластины размером 10x10 см² из дерева, керамической плитки, кафельной плитки и резины. Суточные культуры перечисленных выше микроорганизмов в концентрации 10⁶ м.к./мл наносили в количестве 1мл на указанные поверхности и подсушивали при комнатной температуре в стерильных условиях. После полного высыхания на поверхность искусственно загрязненных тест-объектов наносили по 5 мл гидрозоля серебра, что составляет расход при влажной дезинфекции 0,5 л/ м². Время воздействия составило 3 часа. По окончании экспозиции производили смыв стерильными ватными тампонами с каждого тест-объекта в стерильный физиологический раствор с последующим десятикратным разведением материала для прекращения действия препарата с наночастицами серебра, т.е. нейтрализации. Контролем при этом служили смывы с искусственно загрязненных тест-объектов, обработанных водой. Затем производили высеивание опытного и контрольного материала в мясо-пептонный бульон, посеивание инкубировали в течение 5 суток при 37 °С, просматривая посеивание каждые сутки. Испытания повторяли 5 раз.

Результаты испытаний

Результаты испытаний бактерицидной активности препаратов на основе наночастиц серебра представлены в таблицах 4.6 и 4.7.

Таблица 4.6 – Дезинфицирующая активность в отношении Золотистого стафилококка.

Тест-объекты	Результаты бактериологического анализа (наличие роста в мясо-пептонном бульоне)			
	Время наблюдения			
	24 часа	48 часов	72 часа	5 суток
Дерево	—	+	+	+
Кафельная плитка	—	—	—	—
Керамическая плитка	—	—	—	Снижена интенсивность роста
Резина	—	—	—	Снижена интенсивность роста

Таблица 4.7 – Дезинфицирующая активность в отношении Эшерихии коли.

Тест-объекты	Результаты бактериологического анализа (наличие роста в мясо-пептонном бульоне)			
	Время наблюдения			
	24 часа	48 часов	72 часа	5 суток
Дерево	—	+	+	+
Керамическая плитка	—	—	—	—
Кафельная плитка	—	—	—	—
Резина	—	—	—	Снижена интенсивность роста

Заключение

Гидрозолю, содержащий наночастицы серебра в концентрации 50 мг/л в течение 3-часового воздействия обеззараживал тест-объекты из различного рода плитки и резины, искусственно контаминированные бактериями Золотистого стафилококка и Эшерихии коли. На деревянных поверхностях обеззараживание не было достигнуто.

Таким образом, гидрозоль серебра обладает дезинфицирующим действием, которое наиболее выражено проявляется на гладких поверхностях.

4.3.3.1 Исследование влияния коллоидного раствора на некоторые условно патогенные плесневые грибы

Испытания проводились в АО «Технопарк Слава»

Описание образца, представленного на испытание:

- наименование образца: коллоидный раствор наноразмерных частиц серебра «Тоник с наночастицами серебра «Аргенсепт»;

- количество образца, представленного на анализ: 1 флакон объемом 50мл.

Ход и результаты испытания: испытания препарата на фунгицидные свойства проводили диско-диффузионным методом. Диски фильтровальной бумаги, пропитанные препаратом, размещали в чашки Петри с заранее посеянным «газоном» плесневых грибов. В качестве тест-культур использовали следующие плесневые грибы: *Aspergillius niger*, *Aspergillius flavus*, *Penicillium funiculosum*, *Ulocladium atrum*, *Chaetomium globosum*. Предложенные для испытаний виды плесневых грибов известны как сильные аллергены человека, могут вызывать различные микозы и являются биодеструкторами органических материалов. Через трое суток наблюдали развитие тест-культур на обработанных дисках и вокруг них. По характеру роста и зоне подавления роста определяли биологическую активность препарата, нанесенного на бумажный диск.

По результатам испытаний фунгицидное действие препарата можно оценить как **удовлетворительное** в отношении грибов *Aspergillius niger*, *Penicillium funiculosum*, *Ulocladium atrum*, *Chaetomium globosum*; и как **хорошее** в отношении гриба *Aspergillius flavus*. Эти данные позволяют считать препарат перспективным для использования его фунгицидных свойств.

4.3.3.2 Испытания по приданию текстильным материалам биоцидных свойств

Были проведены испытания по приданию текстильным материалам биоцидных свойств, нанесением коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного методом импульсно-дугового диспергирования в жидкой среде. Испытания проводились в АО «Технопарк Слава».

Описание образцов, представленных на испытание:

- наименование образца: коллоидный раствор наноразмерных частиц серебра «Тоник с наночастицами серебра «АРГЕНСЕПТ»;
- количество образца, представленного на анализ: 1 пластиковая бутылка из ПТФЭ объемом 500 мл;
- наименование образца: гидрофобный материал нетканый №1;
- **ширина:** 600 мм;
- **вес 1 м²:** 13 г/м²;
- наименование образца: гидрофильно-гидрофобный материал нетканый №2;
- **ширина:** 790 мм;
- **вес 1 м²:** 22 г/м²;

Цель испытаний: определение максимального количества наночастиц серебра, которое можно нанести на образцы нетканых материалов №1 и №2:

- методом пропускания материала через ванну с коллоидным раствором наночастиц серебра;
- методом обработки материала коллоидным раствором наночастиц серебра с помощью пульверизатора.

Ход и результаты испытаний: определение количества наночастиц серебра, которое можно нанести на образцы нетканых материалов, осуществлялось методом мокрого привеса с помощью аналитических весов ЛВ 210-А. Для этого проводилось взвешивание образцов нетканых материалов до и после обработки их коллоидным раствором наночастиц серебра «Аргенсепт». Обработку образцов нетканых материалов проводили двумя способами:

- методом пропускания материала через ванну с коллоидным раствором наночастиц серебра;
- методом обработки материала коллоидным раствором наночастиц серебра с помощью пульверизатора.

После обработки производилась сушка нетканого материала при температуре 50⁰С. Исходя из веса коллоидного раствора, нанесенного на образец нетканого материала и концентрации наночастиц серебра в коллоидном растворе, рассчитывался вес наночастиц серебра, нанесенных на нетканый материал. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8. Вес наночастиц серебра, нанесенных на нетканый материал, мг/м² с использованием в качестве рабочего раствора - коллоидного раствора «Аргенсепт».

Материал	Материал №1	Материал №2
Вес ткани	13 г/м ²	22 г/м ²
Метод пропускания материала через ванну	0.59 мг/м ²	1.04 мг/м ²

Из таблицы 4.8 следует, что при использовании коллоидного раствора «Аргенсепт» на нетканые материалы в зависимости от способа и вида материала может быть нанесено 0.44 - 1.04 мг наночастиц серебра на 1 м². Необходимо отметить, что цвет и товарные свойства (прочностные, тактильные) образцов нетканых материалов не изменились после нанесения на них наночастиц серебра.

Анализ литературных данных и патентов показывает, что для придания текстильным материалам биоцидных свойств на них необходимо нанести от 0.1 до 1.3 мг/м² наночастиц серебра. Таким образом, количества наночастиц серебра, нанесенных на нетканые материалы №1 и №2, достаточно для придания им биоцидных свойств. Более того, концентрация наночастиц серебра в рабочем растворе может быть уменьшена в 4 - 10 раз. Для более точного определения концентрации наночастиц серебра в рабочем растворе необходимо проведение микробиологических исследований для образцов нетканых материалов, обработанных рабочими растворами с содержанием наночастиц серебра 0.5 - 50 мг/л. Препарат «Тоник с наночастицами серебра «Аргенсепт»

Были проведены исследования с образцом «Тоник с наночастицами серебра «Аргенсепт» ТУ 20.42.15-001-13915468-2017, изготовленного в ООО «Аргентех» г. Вологда диспергированием в электроимпульсном разряде в жидкой среде на оборудовании, разработанном в результате выполнения диссертационной работы. (рис.4.22) Препарат создан на основе технологии и оборудования, разработанных на кафедре «Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии» НИУ МАИ. Разработчики уже зарегистрировали изобретение и налаживают производство антисептического тоника для лица и тела человека и гигиеническое средство для

животных. Данный раствор не содержит токсических солей наносеребра, наличие которых неизбежно при использовании химического метода, а также ПАВ. Концентрат с наночастицами серебра ускоряет заживление ран, в том числе после операций, уменьшает зуд и раздражение, улучшает внешний вид кожи и слизистых. Продукция не имеет аналогов на территории России и европейских стран. В ближайшем будущем планируется зарегистрировать марку в Европе, как косметологическое средство, а в России – как медицинский препарат. В настоящее время на рынке представлена следующая продукция «Аргенсепт»: тоник спрей-флакон 50мл, очищающие влажные салфетки с антибактериальным эффектом, тканевая маска для лица

Продуктовая линейка сертифицированных продуктов



Опытно промышленное производство на ООО Аргентех



Рисунок – 4.22 Продуктовая линейка, разработанная на основе созданного в результате выполнения диссертационной работы гидрозоля серебра и опытно промышленное производств на ООО Аргентех.

4.4 Выводы

1. Показана возможность осаждения покрытий серебра и никеля на углеродную ткань типа «Бусофит» из наночастиц находящихся в жидкой фазе.

2. Исследовано влияние электрического напряжения на электрофоретическое осаждение наночастиц металлов на углеродную ткань. При постоянном и импульсном напряжении из-за слишком высокой плотности тока наблюдалось образование усов (нитей), дендритов, комков, мостиков. Проведено сравнение удельной емкости ячейки от напряжения, приложенного в процессе осаждения наночастиц: постоянное, импульсное и переменное напряжение. При постоянном напряжении изначальная емкость увеличивается на 29%, при импульсном на 42%, а при переменном на 63%.

3. Исследована зависимость внутреннего сопротивления (ESR) ячейки от трех видов напряжения, приложенных во время электрофореза. Ячейка имеет наименьшее ESR (~0,45 Ом) при осаждении наночастиц переменным напряжением 20В, что составляет уменьшение ESR на 32%. Выявлено, что нагрев раствора с наночастицами перед электрофорезом не целесообразно, т.к. емкость увеличивается всего на 0,1 Ф/см². Исследована зависимость удельной емкости ячейки от скорости потока гидрозоля при электрофоретическом осаждении наночастиц. При скорости потока больше 3 л/мин удельная емкость падает, т.к. происходит вымывание осажденного на поверхность Бусофита металлического слоя из наночастиц.

4. Отработана технология тренировки и измерения свойств готовых экспериментальных ячеек – удельная энергия, электрическая ёмкость, удельная мощность, внутреннее сопротивление, токи утечки. Для получения максимальной ёмкости и наименьшего внутреннего сопротивления конденсаторной ячейки необходимо применять в процессе осаждения переменное напряжение с величиной 20В, со скоростью потока 3л/мин. Таким образом, получаем конденсаторную ячейку с удельной ёмкостью 2,9 Ф (увеличение в почти 2 раза) и внутреннем сопротивлением 0.45 Ом (улучшение на 32%).

5. При металлизации переменным напряжением 20В со скоростью потока 3 л/м удалось получить ячейку 9 см² с удельной емкостью 2,9 Ф/см (4,5 Ф/г), (улучшение параметров в сравнении с образцами без металлизации в 1,8 раза), улучшение ESR составляет 32% . Конденсаторная ячейка с электродным материалом, модифицированным серебром и площадью соприкосновения электродных материалов 670 см² может достичь емкости 17 Ф/г и ESR 0,1 Ом.

6. Исследование свойств растворов содержащих наночастицы металлов показало их антибактериальные свойства в исходных концентрациях в отношении

микроорганизмов *S.aureus*, *P.aeruginosa*, *B.cereus*, *B.subtilis*, *E.coli*. Дополнительное исследование биологической активности раствора серебра от его концентрации показало, что бактерицидное и бактериостатическое действие растворы серебра приобретают при концентрациях выше 20 мг/л.

7. Поверхности, обработанные раствором серебра, обладают дезинфицирующим эффектом на гладких поверхностях (керамическая плитка, кафельная плитка, резина).

8. Применение серебра в качестве биоактивного объекта имеет ряд преимуществ, связанный с пролонгированным действием, не оказывающим негативное влияние на человека в сравнении с другими классическими дезинфекторами, к препарату нет механизмов приспособления микроорганизмов. Использование растворов серебра, полученных электроимпульсным методом диспергирования, позволяет получать чистые растворы, что существенно расширяет спектр его дальнейшего применения в различных областях науки и техники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты и выводы, полученные лично автором, заключаются в следующем:

1. Исследована структура электроимпульсного разряда в жидкой среде. Определены электро-физические характеристики в зависимости от величины разрядного промежутка и конденсатора в колебательном контуре.

2. Впервые разработан новый метод синтеза, позволяющий получать НЧ металлов в жидкой среде с заданными свойствами, обладающий высокой чистотой конечного продукта, простотой реализуемого оборудования и без использования ПАВ. В соответствии с Распоряжением Правительства РФ от 07.07.2011 №1192-р «Категории продукции наноиндустрии в части товаров и услуг» и «Временными указаниями по отнесению продукции (товаров и услуг) к категориям продукции наноиндустрии» (Приказ ОАО «РОСНАНО» № 289 от 11.07.2011), характерные значения размеров частиц в составе исследуемого образца позволяют отнести коллоидный раствор к продукции наноиндустрии категории «А» (первичная нанотехнологическая продукция).

3. Разработаны базовые элементы конструкции и сконструирована экспериментальная электроимпульсная установка диспергирования металлов в жидкой среде.

4. Определены режимы работы установки, позволяющие высокоэффективно получать НЧ серебра средним размером 10-27 нм, с узким распределением по размерам и высокой временной стабильностью в растворе, а также наночастицы никеля, титана и сплавов (медь - кобальт).

5. Впервые созданы наноструктурированные наночастицами металлов и сплавов жидкие среды без использования ПАВ. Исследованы их электрофизические и биологические свойства. Показано, что наночастицы имеют положительный электрический заряд, обладают бактерицидными свойствами при концентрациях от 10мг/литр и распределении частиц в диапазоне от 5нм. и до50нм.

6. Разработана лабораторная технология модификации порового пространства углеродных материалов с удельной поверхностью более1000 м²/г наночастицами серебра и никеля для снижения внутреннего сопротивления конденсаторных структур на двойном электрическом слое с удельной энергоёмкостью 15 -20 Вт*ч/кг

7. Разработана методика контроля растворов НЧ серебра на базе поверхностного плазмонного резонанса и сформирован измерительный комплекс для первичного исследования их свойств.

8. Разработанное оборудование и технология внедрены на предприятии ООО Аргентех, г.Вологда в производство биоцидных материалов, а разработанные, в рамках диссертационной работы электродные материалы на основе углеродные ткани типа «Бусофит» использованы при создании конденсаторов высокой емкости в рамках ПНИЭР «Исследование и разработка конструктивно-технологических решений, обеспечивающих создание систем накопления электрической энергии с удельной энергоёмкостью 220-500 Вт*час/кг и выше для трубопроводного транспорта» выполняемой при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Соглашение о предоставлении субсидии №14.577.21.0275 от 26.09.2017 г. Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57717X0275.

9. Результаты исследований диссертационной работы внедрены в учебный процесс в курсе лекций «Нанотехнологии и наноматериалы в производстве РЭС» в МАИ на кафедре «Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии».

Список использованных источников

1. Климов, В.В. Наноплазмоника М.: Изд. Физматлит. - 2010.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов М. Книжный дом «ЛИБЕРКОМ» 2009г.
3. Бесплатная электронная библиотека [Электронный ресурс] / Введение в курс. Нанотехнологии - основа современного этапа НТР / URL: <http://diss.seluk.ru/m-raznoe/30004486-1-oglavlenie-zanyatie-lekciya-vvedenie-kurs-nanotehnologii-osnova-sovremennogo-etapa-ntr-viktorina-dlya-yunih-nanotehnologov-zanyatie.php> (дата обращения: 20.11.2017).
4. В.В. Слепцов. Физико-химические основы наноматериалов и нанотехнологий. Москва 2015г.
5. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы/ А. А. Елисеев, А. В. Лукашин ; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. :Физматлит, 2010. – 456 с.
6. Ремпель, А. А. Материалы и методы нанотехнологий : учеб.пособие / А. А. Ремпель, А. А. Валеева. – Екатеринбург : Изд-во Урал.ун-та, 2015. – 136 с.
7. Савицкий А.И. «Исследование свойств и закономерностей формирования массивов металлических наночастиц одно и двухкомпонентных систем методом вакуум-термического испарения», диссертация на соискание степени кандидата технических наук, МИЭТ, Москва, 2018г.
8. Л. В. Кожитов, И. В. Запороцкова, Д. Г. Муратов, А. В. Попкова, В. Г. Косушкин, Н. П. Борознина «Фические методы синтеза металлических наночастиц сплавов и композиционных материаловна основе переходных металлов», УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2017г.9. Verpek S., Hausmann M., Reiprich S., Shizhi L. and Dian J. // Surf. Coat. Technol. 1996. V. 86--87. P. 394.
10. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М. : Мир, 1986. 2010. – 456 с.
11. Щука, А. А. Нанoeлектроника : учеб. пособие. – 2-е изд. –М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 342 с.
12. Поленов Ю. В., Лукин М. В., Егорова Е. В Физико-химические основы нанотехнологий – Иваново, 2013. – 196 с.
13. Рыжонков, Д. И. Лёвина В. В., Дзинзигури Э. Л Наноматериалы : учеб. пособие– 2-е изд.– М. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017.

- 14 А.Л. Волинский, “Эффект Ребиндера в полимерах”, Природа. 2006. №11. С. 11–18.
15. Горюнов Ю.В., Перцов Н.В., Сумм Б.Д. Эффект Ребиндера. М., 1966.
16. Каплуненко В.Г, Косинов Н.В. Эрозионно взрывные нанотехнологии на основе нового физического явления, Журнал Вестник Запорожского национального университета. №2, 2008 с 80-84.
17. Barcikowski, Stephan and Hahn, Anne and Chichkov, Boris N. (2007) Nanoparticles as potential risk during femtosecond laser ablation. JOURNAL OF LASER APPLICATIONS, 19 (2). pp. 65-73.
18. Назаренко О.Б., Ильин А.П. Получение нанопорошков карбидов и нитридов металлов при электрическом взрыве проводников в жидких углеводородах // Физика и химия обработки материалов, 2003 г., № 2, с. 85-87.
19. В.С. Седой, В.В. Валевич. Получение высокодисперсных металлических порошков методом электрического взрыва в азоте пониженного давления. *Письма в ЖТФ*, 1999, том 25, вып. 14 с.82-84.
20. Орешкин В.В., Седой В.С., Чемезова Л.И. Применение электрического взрыва проволочек для получения наноразмерных порошков. Прикладная физика, № 3, 2001, с. 94-102.
- 21 А.В. Петровская, Г.А. Шафеев, А.В. Симакин, Образование наноструктур в результате лазерной абляции металлов в жидкостях и их свойства, Научная сессия МИФИ 2007, том 4, стр 60-61.
22. Заведеев Е.В., Петровская А.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Образование наноструктур при лазерной абляции серебра в жидкостях. Квантовая электроника. 36(10) (2006) 978-980.
23. Казакевич П.В. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкости. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. - М, 2010.
24. Podagatlapalli, G.K. Trace-level detection of secondary explosives using hybrid silver-gold nanoparticles and nanostructures achieved with femtosecond laser ablation / Podagatlapalli, Hamad, S., Rao, S.V. // Journal of Physical Chemistry C. - 2015. - V. 119. - P. 16972-16983.
25. Sergeev B.M., Sergeev G.B., Prusov A.N. Cryochemical synthesis of bimetallic nanoparticles in the silver-lead-methyl acrylate system // Mendeleev Communications. - 1998. - Vol. 8, № 1. - P. 1–2.

26. Streubel, R., Bendt G., Gökce B. Pilot-scale synthesis of metal nanoparticles by high-speed pulsed laser ablation in liquids // *Nanotechnology*. - 2016. - Vol. 27, № 20. - P. 205602.
27. Арсеньева И.П., Глущенко Н.Н., Павлов Г.В., Фолманис Г.Э. Использование биологических активных препаратов на основе наночастиц металлов в медицине и сельском хозяйстве // В кн.: *Индустрия наносистем и материалы: оценка нынешнего состояния и перспективы развития*. М: Центр “Открытая экономика”.-2006.-С. 26.
28. Ситникова В.Е., Успенская М.В., Олехнович Р.О. Наночастицы в медицине и биотехнологии: Учебное пособие - Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2018. -
29. Serp, P. Chemical Vapor Deposition Methods for the Controlled Preparation of Supported Catalytic Materials / Serp, et al. // *Chemical Reviews*. 2002. - Vol. 102, № 9. - P. 3085–3128.140.
30. Panziera, N. MVS-derived palladium nanoparticles deposited on polydimethylphosphazene as recyclable catalysts for Heck-type reactions: Preparation, structural study, and catalytic activity / Panziera, N. et al // *Journal of Catalysis*. - 2007. - Vol. 246, - P. 351–361.
31. White, R.J. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications / White, R.J. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. - Vol. 38, № 2. - P. 481–494.
32. Tsubota S., et al. Preparation of Highly Dispersed Gold on Titanium and Magnesium Oxide // *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 1991. Vol. 63. P. 695–704.
33. Barau, A., et al. A Simple and Efficient Route to Active and Dispersed Silica Supported Palladium Nanoparticles // *Catalysis Letters*. - 2008. - Vol. 124, № 3. - P. 204–214.
34. Sandoval, A., et al. Gold nanoparticles: Support effects for the WGS reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2007. - Vol. 278, № 1. - P. 200–208.
35. Wang, J.S., et al. Deposition of Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes via Hexane Modified Water-in-CO₂ Microemulsion at Room Temperature // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. - 2006. - Vol. 6, № 7. - P. 2025–2030.
36. Martinez A., Prieto G. Breaking the dispersion-reducibility dependence in oxide-supported cobalt nanoparticles // *Journal of Catalysis*. - 2007. - Vol. 245, № 2. - P. 470–476.
37. Martínez-Rodríguez, R. Synthesis of Pt nanoparticles in water-in-oil microemulsion: effect of HCl on their surface structure / Martínez-Rodríguez, R.A., Vidal-Iglesias, F.J., Solla-Gullón, J., Cabrera, C.R., Feliu, J.M. // *J. Am. Chem. Soc.*-2014. – Vol.136, №4. – P. 1280–1283.
38. Каплуненко В.Г, Косинов Н.В. Эрозионно взрывные нанотехнологии на основе нового физического явления, Журнал Вестник Запорожского национального университета. №2, 2008 с 80-84.

39. Арсеньева И.П., Глущенко Н.Н., Павлов Г.В., Фолманис Г.Э. Использование биологических активных препаратов на основе наночастиц металлов в медицине и сельском хозяйстве // В кн.: Индустрия наносистем и материалы: оценка нынешнего состояния и перспективы развития. М: Центр “Открытая экономика”.-2006.-С. 26-33.

40. Месяц Г.А., Баренгольц С.А., Сильноточная вакуумная дуга как коллективный многоэктонный процесс // Доклады Академии Наук. – 2000.- Т. 375-№4.-С.29-34.

41. Г.А. Гулого. Электрический разряд в жидкости и его применение. Киев, 1977

42. Голубев В.Н., Слепцов В.В. Тянгинский А.Ю. Патент РФ №2381829, “Способ приготовления гидрозоля”.

43. М.Г. Киселев, Ю.Ф. Ляшук, В.Л. Габец. Электроэрозионная обработка материалов. – УП «Технопринт», 2004 г.

44. Слепцов В.В., Тянгинский А.Ю., Остроухов Н.Н., Церулев М.В. Электроразрядная технология получения, диагностика и биологическое применение гидрозолей металлов с частицами нанометрового диапазона. Технология машиностроения. 2009 г., с. 31-34.

45. Бабенко Г.А. О применении микроэлемента серебра в медицине// Микроэлементы в медицине. -Киев, 1977. -Вып.7. -С. 3-8.

46. Войнар А.И. Микроэлементы в живой природе. -М.:Высш. школа, 1962.

47. Безлепко А.В. Эффективность и безопасность применения колларгола в лечении неатопической бронхиальной астмы. Диссертация на соискание ученой степени канд. мед. наук, М., 1999.

48. Богданчикова Н.Е., Курбатов А.В., Третьяков В.В. и др. Активность препаратов коллоидного серебра в отношении осповакцины// Хим. фарм. Журнал. -1992. - Т.26. -N9-10. -С. 90-91.

49. Брызгунов В.С., Липин В.Н., Матросова В.Р. Сравнительная оценка бактерицидных свойств серебряной воды и антибиотиков на чистых культурах микробов и их ассоциациях // Научн.тр.Казанского мед.ин-та. -1964. -Т.14. -С. 121-122.

50. Вольский Н.Н., Селедцов В.И., Любимов Г.Ю. Иммуномодулирующие свойства препаратов коллоидного серебра// Коллоидное серебро. Физико-химические свойства. Применение в медицине. Препринт №1. Институт катализа им.Борескова Г.К. Сиб.отд. РАН. -Новосибирск, 1992. -С. 31-52.

51. Вязунов С.А., Бурмистров В.А., Шестопапов А.М. и др. Терапевтический эффект безбелкового препарата коллоидного серебра при лечении вирусного заболевания Марбург у морских свинок // Коллоидное серебро. Физико-химические свойства.

Применение в медицине. Препринт №1. Институт катализа им. Борескова Г.К. Сиб. отд. РАН. Новосибирск. -1992. -С. 55-59.

52. Масленко А.А. Влияние серебряной воды и воды, консервированной серебром, на органы пищеварения// Врачебное дело. -1976. -N5. -С. 88-90.

53. Обухов А.В. Влияние колларгола на иммунные реакции *in vitro* // Коллоидное серебро. Физико-химические свойства. Применение в медицине. Препринт N1. Институт катализа им. Борескова Г.К. Сиб.отд. РАН. –Новосибирск, 1992. -С. 53-54.

54. Nano News Net [Электронный ресурс] / О.В. Мосин. Физиологическое воздействие наночастиц серебра на организм человека. / URL: <http://www.nanonewsnet.ru/blog/nikst/fiziologicheskoe-vozdeistvie-nanochastits-serebra-na-organizm-cheloveka> (дата обращения: 12.10.2017).

55. Слепцов В.В., Тянгинский А.Ю., Остроухов Н.Н., Церулев М.В. Электроимпульсная технология получения, диагностика и биологическое применение гидрозолей металлов. Физика и химия обработки материалов. 2013 г., №1, с. 77-82.

56. Brauni I., Krushe F., Kurth C. Die Trinkwassersilberung R. oldenbour. -Munchen, 1957.

57. Fox Ch. L. Silver sulfadiazine for inhibition of AIDS virus during sexual intercourse// Columbia Univ. Eur. Pat. Appl. EP 287,204 (CL A61 k 33/635). -1988.

58. Александр Крутиков “Ультраконденсаторы бросают вызов батареям”, журнал Силовая Электроника, №3, 2005г.

59. Ву Дык Хоан, «Исследования и разработка тонкопленочных конденсаторных ячеек на основе электролитических структур» диссертация на соискание степени кандидата технических наук, МАИ, Москва, 2017г.

60. Гулый Г.А. Научные основы разрядно-импульсных технологий. – Наукова думка, Киев, 1990.

61. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. – Л.: Машиностроение, Ленингр. Отд-ние, 1986, 253 с.

62. Электрический разряд в жидкости и его применение. Под ред. Гулого Г.А. – Наукова думка, Киев, 1977.

63. Месяц Г.А. Импульсная энергетика и электроника —М.: Наука, 2004. — 704 с.

64. Киселев Ю. В., Черепанов В. П. Искровые разрядники. М., 1976.

65. Месяц Г.А. Генерирование мощных наносекундных импульсов М.: Советское радио, 1974. — 256 с.

66. Ушаков В.Я. Импульсный электрически пробой жидкостей. Томск: Изд-во ТГУ, 1975.
67. Алфимов А.П., Воробьев В.В, Коимин В.В и др. Развитие электрического разряда в воде // Докл. АН СССР 1970. Т. 194, №5.
68. Слепцов В.В, Тянгинский А.Ю., Трепов Д.А., Церулев М.В Электроимпульсные методы формирования нанокластерного серебра в жидкой среде./ Микросистемная техника, 2008, №11, с.40-41.
69. Патент РФ №2381829, “Способ приготовления гидрозоля”, Голубев В.Н., Слепцов В.В. Тянгинский А.Ю.
70. Патент РФ №94492, “Устройство для получения наночастиц токопроводящих материалов”, Бабкин Е.А., Голубев В.Н., Коленков И.А., Слепцов В.В. Тянгинский А.Ю., Церулев М.В., Шмидт В.И.
71. Трепов Д.А. Исследование импульсных разрядов атмосферного давления и разработка оборудования для создания бактерицидной защиты технологических сред и изделий РЭА. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. М., МАТИ, 2008.
72. Электрический разряд в жидкости и его применение: Сб. научн. тр./ Отв. ред. Г.А.Гулый. – Киев: Наукова думка, 1977.
73. Патент РФ №2355425 “Устройство для очистки и стерилизации”, Бахметьев. И.Е., Слепцов В.В., Трепов Д.С, Церулев М.В.
74. Слепцов В.В, Тянгинский А.Ю., Трепов Д.А., Церулев М.В. Микроразряды высокой мощности в жидкости./ Технология машиностроения, 2007, №10, с.54-58.
75. Трепов Д.А, Церулев М.В., Слепцов В.В. Очистка и стерилизация стенок каналов малых диаметров в жидкой среде. Технология машиностроения, 2007, №2, с.53-56.
76. Самченко Ю.М., Пасмурцева Н.А., Ульберг З.Р. Гидрогелевые нанореакторы медицинского назначения // Доклады Национальной академии наук Украины.-2007.-№2.-С. 146-150.
77. Карпов С.В, Попов А.К., Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Слабко В.В., Шалаев В.М, Штокма М.И. Обнаружение фотомодификации кластеров серебра, селективной по длине волны и поляризации, Письма в ЖЭТФ, том 48, вып.10, с. 528-531, 1988.
78. Крутяков Ю.А. Синтез, люминесцентные и антибактериальные свойства наночастиц серебра, Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. М., 2008.

79. Карпов С.В. Оптические и нелинейно-оптические свойства ансамблей металлических наночастиц и органических молекул с делокализованными электронами, Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Красноярск, 2003.
80. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства//Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева. - 2001. - Т. XLV, № 3.- С.5-9.
81. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. – Л.: Машиностроение, Ленингр. Отд-ние, 1986, 253 с.
82. Электрический разряд в жидкости и его применение. Под ред. Гулого Г.А. – Наукова думка, Киев, 1977.
83. Коузов П. А., Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов, Л., 1974
84. Дерягин Б. В., Власенко Г. Я., Поточная ультрамикроскопия, «Природа», 1953, № 11.
85. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. - М.; Энергоиздат, 1982.
86. Кульский Л.А. Серебряная вода. Киев: Наукова думка, 1987г.
87. Савадян Э.Ш., Мельникова В.М., “Современные тенденции использования серебросодержащих антисептиков”, Антибиотики и химиотерапия, 1989, №11.
88. Ю.А. Крутяков и др. “Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы” Успехи химии 77 (3) 2008 с. 242-269.
89. ТРУДЫ ИОФАН. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН (Москва). Том: 60 Год: 2004, с. 84-85
90. Liz-Marzán, L.M. (2004) Formation and Color. Nanometals. Mater. Today, 7, 26- 31. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00080-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00080-X).
91. Забков И.В., Климов В.В., Трешин И.В., Глазов О.А. Плазмонные колебания в линейном кластере сферических наночастиц. Квантовая электроника. 2011. Т. 41. № 8. С. 742-747.
92. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Камалов Ш.Р., Кодиров М.К., Усманов Т. Нелинейно-оптические параметры коллоидного серебра на различных этапах его агрегации // ЖТФ, 2002, том 72, выпуск 7, С. 95-99.
93. Церулев М.В. Использование эффекта поверхностного плазмонного резонанса для контроля параметров коллоидного раствора серебра./ Тезисы докладов 36-ой

международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения» - М.: Издательство «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2010, т.3, с.62-63.

94. М.В. Церулев, И.А. Коленков, А.Ю. Тягинский, Методика качественного контроля коллоидного раствора серебра по спектральной характеристике. Научные труды МАТИ 2010.

95. В.В. Слепцов, С.Н. Куликов. Тонкопленочные технологии формирования покрытий на поверхности высокопористых рулонных материалов для конденсаторных структур.

96. ОАО «СветлогорскХимволокно» [Электронный ресурс] / УГЛЕВОЛОКНИСТЫЙ СОРБЕНТ «БУСОФИТ» / URL: <http://www.sohim.by/rus/production/carbon/busofit/>.

97. Sleptsov V.V., Elinson V.M., Baranov A.M., Tereshin S.A. Optical and Electrical properties of quantum-dimensional Multilayer Structures Based on Carbon Films. Wide Band Gap Electronic Materials NATO ASI Series. 3 High Technology, 1995,1, P. 257-264.

98. Sleptsov V.V., Kyzin A.A., Baranov A.M., Elinson V.M. Optical absorption in -C:H multilayer periodic structures, Diamond and Related Materials, 1992, 1, P. 570-571.

99. Sleptsov V.V., Kyzin A.A., Baranov A.M., Elinson V.M. Electrical and optical properties of carbon films. In Book "Physics and Technology of Diamond Materials", Poland Publishers, Moscow, 1994, p.80-87.

100. Кицюк, Е.П. Исследование и разработка процессов формирования наноструктурированных электродов электрохимических устройств накопления энергии. Дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва : НИУ МИЭТ, 2017.

101. Hill, T.L. Thermodynamics of small systems. New York : Dover Publications, 1994.

102. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва : Физматлит, 2005.

103. Ijung Kim, Andrew J. Worthen, Keith P. Johnston, David A. Di Carlo, Chun Huh. Size-dependent properties of silica nanoparticles for Pickering stabilization of emulsions and foams. J Nanopart Res. 2016 г., Т. 18, 82.

104. Takayuki Tajiri, Seiya Saisho, Masaki Mito, Hiroyuki Deguchi, Kensuke Konishi and Atsushi Kohno. Size Dependence of Crystal Structure and Magnetic Properties of nio Nanoparticles in Mesoporous Silica. J. Phys. Chem. C. 2015 г., Т. 119, 2.

105. X. D. Liu, H. Y. Zhang, K. Lu and Z. Q. Hu. The lattice expansion in nanometer-sized Ni polycrystals. J. Phys.: Condens. Matter. 1994 г., Т. 6.

106. Zhiyuan Liu, Xiaohong Sui, Kai Kang, and Shaojing Qin. Logarithmic Size-Dependent Melting Temperature of Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*. 2015 г., Т. 119, 21.
107. Ю.А. Крутяков и др. “Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы” *Успехи химии* 77 (3) 2008 с. 242-269.
108. Федоров И. Наночастицы серебра: пакет минимум из 30 бизнес планов // *Вестник инноваций*. – 2005. -№1(2).- С.10-16.
109. Якушко Е.В. «Разработка основ технологии получения нанокompозитов NiCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева». Национальный исследовательский технологический университет МИСиС. Москва 2016 г.
110. Слепцов В.В., Тянгинский А.Ю., Остроухов Н.Н., Церулев М.В. Электроразрядная технология получения, диагностика и биологическое применение гидрозолей металлов с частицами нанометрового диапазона. *Технология машиностроения*. 2009 г., с. 31-34.
111. Слепцов В.В., Тянгинский А.Ю., Остроухов Н.Н., Церулев М.В. Электроимпульсная технология получения, диагностика и биологическое применение гидрозолей металлов. *Физика и химия обработки материалов*. 2013 г., №1, с. 77-82.