

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

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»

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени кандидата технических наук

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

Москва – 2019

Общая характеристика работы

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 высокой 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 $20 \text{ Вт}\cdot\text{час}/\text{кг}$).

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 электро-импульсной установки получения наночастиц металлов в жидкой среде, которая обеспечивает высокую чистоту конечного продукта, простоту реализации и низкую себестоимостью

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. Разработана 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 сред 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 себестоимостью

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.

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.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность темы исследований, показана научная новизна и практическая ценность работы, изложены научные положения выносимые на защиту.

В **первой главе** на основе опубликованных отечественных и зарубежных работ рассмотрены современные исследования в области синтеза НЧ, отмечены ключевые направления. Определены достоинства и недостатки существующих методов синтеза НЧ металлов. Выбраны наиболее перспективные направления дальнейших исследований. Показано, что существующие методы синтеза на основе механического измельчения не обеспечивают, получения высокостабильных, особо чистых НЧ металлов. Химические методы требуют каждый раз разработки достаточно сложной технологии для каждого металла и исходных материалов, применения поверхностно-активных веществ и возникают трудности при удалении продуктов реакции для получения особо чистых НЧ. Перспективными являются физические методы синтеза такие как импульсная лазерная абляция и плазменные методы на основе электроимпульсного разряда. Методы на основе

импульсной лазерной абляции активно разрабатываются и уже показано, что у них проявляется ограничения при локализации энергии на поверхности исходного материала в зависимости от жидкой среды, а механизм формирования НЧ определяется агрегацией атомов металла в жидкой среде, в связи с чем не удаётся получать наночастицы металлов ниже 50 нм. Поэтому актуальной задачей в этой области является разработка плазменных методов на основе электро-импульсного разряда, которые обеспечивают создание простой и воспроизводимой технологии, позволяющей формировать массивы сплавных наночастиц определенного состава и размера.

Анализ литературы показал возможность создания новых материалов с заданными свойствами. Отмечено, что современное развитие в области электроники и биотехнологии требует высокоэффективных методов синтеза особо чистых. Выбраны основные, перспективные направления получения и применения, полученных растворов НЧ металлов.

Во второй главе проведены исследования электрического разряда в жидкой среде. Разработано и создано оборудование для генерации наночастиц в жидкой среде и структур на их основе.

Для формирования напряжения с наносекундным временем нарастания фронта импульса для генерирования наночастиц металла в водных растворах применена схема (рис. 1) на основе 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.

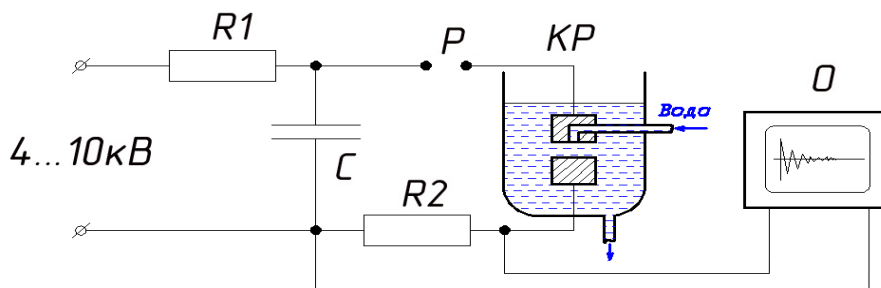


Рисунок 1 – Принципиальная схема электроимпульсной установки

С – высоковольтный конденсатор 15 кВ; Р – разрядник воздушный (высоковольтный коммутатор); О – осциллограф; КР – камера разрядная; 1,2 – электроды; 3 – расплавленный металл электродов; 4 – пары жидкости и металла; 5 – направление распространения ударной волны; 6 – наночастицы металла; 7 – микрочастицы металла.

Разработана структурная схема экспериментальной установки для получения электрических разрядов в жидкой среде, представленная на рисунке 2.

Принцип действия установки для генерации разрядов в жидкой среде поясняет рисунок 1, где показана схема питания реактора. Высоковольтный трансформатор на рисунке 2 обеспечивает требуемый для работы реактора диапазон напряжений $4\div 10$ кВ. Высокое напряжение с трансформатор заряжает разрядный конденсатор С 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. Дополнительно для предварительной настройки работы установки используется высоковольтный делитель.



Рисунок 2 – Структурная схема установки для генерации наночастиц в жидкой среде электродуговым импульсным методом

В ходе исследований были апробированы различные конструкции электродных систем. Произведена оценка каждого из типа электродов. 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.

Разработаны и предложены различные методы автоматического контроля разрядного промежутка на базе датчиков разрядных импульсов и оптической системы измерения зазора.

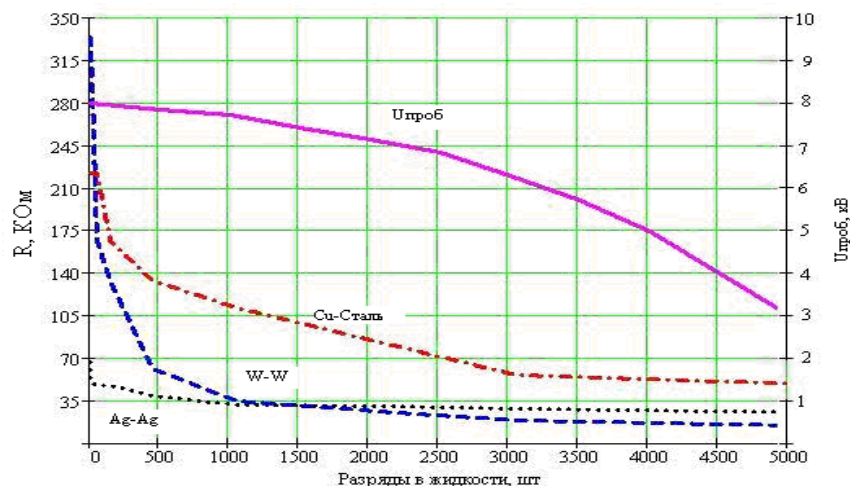


Рисунок 3 – Зависимость сопротивления и пробивного напряжения раствора (исходная жидкость – дистиллированная вода) от количества импульсных разрядов при фиксированных W , C и U

Проведено исследование по зависимости пробивного напряжения от сопротивления и пробивного напряжения от количества импульсов разряда в жидкой среде (рис.3). 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 систем прокачки оказывается не заменимой.

Экспериментально установлено, что постоянное напряжение на электродах вызывает гальванические процессы, отрицательно сказывающиеся на параметрах получаемого раствора (снижается временная стабильность). Для устранения гальванических процессов использовали систему коммутации разрядной емкости через воздушный разрядник. При такой схеме исключено возникновение постоянного напряжения на рабочих электродах в процессе синтеза растворов.

Разработана электро-импульсная установка синтеза наночастиц металлов и сплавов в жидкой среде, представленная на рисунке 4.



Рисунок 4 – Электр-импульсная установка синтеза наночастиц металлов и их сплавов в жидкой среде

Отработка режимов получения нанодисперсных растворов металлов проводилась с использованием электродов из серебра в дистиллированной воде. В исследовании при сохранении всех технологических параметров было необходимо выявить влияние следующих факторов на технологический процесс и качество получаемого продукта: длительность разрядного импульса от 250 нс до 2 мкс, величина разрядного промежутка от 20 мкс до 200 мкс, амплитуда напряжения на электродах от 3кВ до 10кВ.

Оценка растворов производилась по критериям: седиментационной устойчивости, концентрации, распределению НЧ по размерам и чистоте конечного продукта. При этом установка должна обеспечивать непрерывный режим работы не менее 8 часов. Исходя из этих требований были найдены оптимальные режимы работы установки:

1. На каждой полувольте переменного напряжения от трансформатора (положительной и отрицательной полярности) воздушный разрядник пробивается примерно 25 раз и конденсатор С циклически перезаряжается до $U_{пр}=4-6$ кВ.

2. Воздушный разрядник имеет разброс напряжения пробоя $U_{пр}$ в указанных пределах. Частота срабатывания разрядника составляет $f \approx 25 \times 100 = 2,5$ кГц. Вследствие срабатывания воздушного разрядника формируется импульс напряжения с временем нарастания $t \approx 10$ нс, который подается на вращающиеся серебряные электроды разрядной камеры КР.

3. Спустя время запаздывания $t_z \approx 100$ нс возникают затухающие колебания из-за пробоя между электродами разрядной камеры КР.

4. Ток при пробое между электродами разрядной камеры представляет собой затухающие с частотой колебания $f_z \approx 125$ МГц с амплитуда $I_{пр} \leq 1,6$ кА;

Погрешность оценки $I_{пр}$ не превышает 20 %, с учетом того что измерительный резистор R_2 составляет не более 10 % от сопротивления разрядного контура $q \approx 1,3$ Ом.

В третьей главе приведены результаты исследований жидких сред содержащих НЧ металлов. В ходе исследования использовались как традиционные методы контроля, так и специально разработанные,.

Исследования параметров получаемых наночастиц проводились современными методами на следующем 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).

На рисунке 5(а) представлен снимок с просвечивающего электронного микроскопа, на котором видны характерные размеры получаемых наночастиц металлов. На снимках видно, что размер наночастиц серебра находится в диапазоне $5 \div 10$ нм.

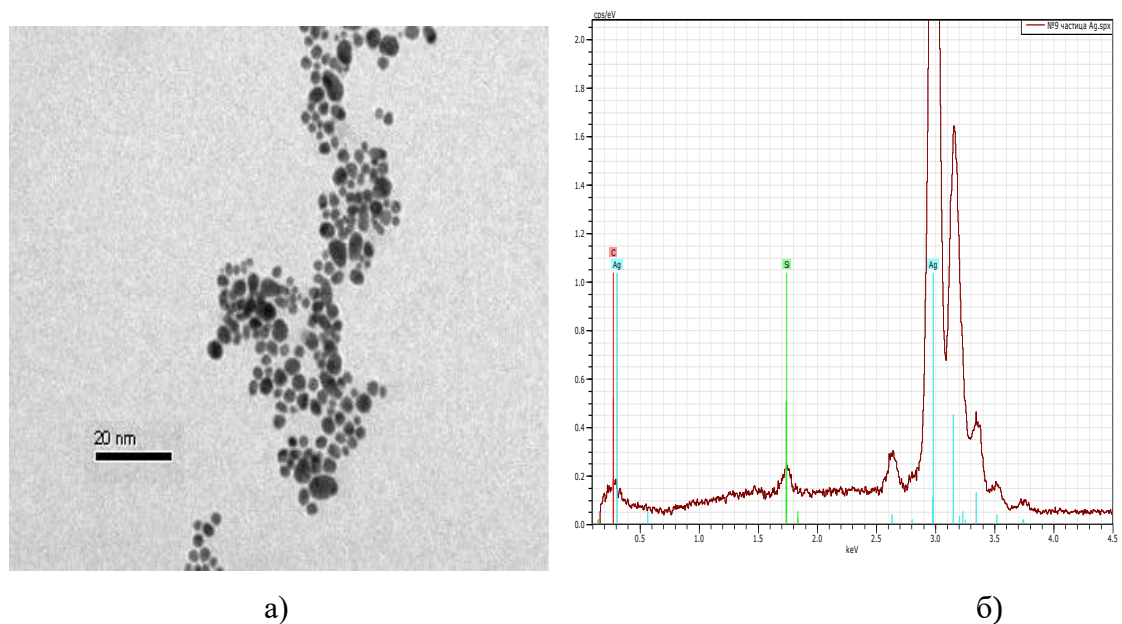


Рисунок 5 – Снимок с просвечивающего электронного микроскопа. Наночастицы серебра (а) и распределение элементов в наночастице серебра на кремниевой подложке (б)

Образец для контроля чистоты получаемых НЧ материалов был получен путем осаждения наночастиц из жидкой фазы на монокристаллическую Si подложку и анализировался на электронном микроскопе Zeiss EVO 40. На рисунке 5(б) показана спектрограмма дисперсного серебра, подтверждающая отсутствие посторонних примесей. Результаты исследования распределения наночастиц серебра в растворе (измерение проводилось методом динамического светорассеяния, на Malvern Zetasizer Nano) предоставлены на рисунке 6. Большая часть наночастиц в коллоидном растворе серебра лежит в области 10 нм.

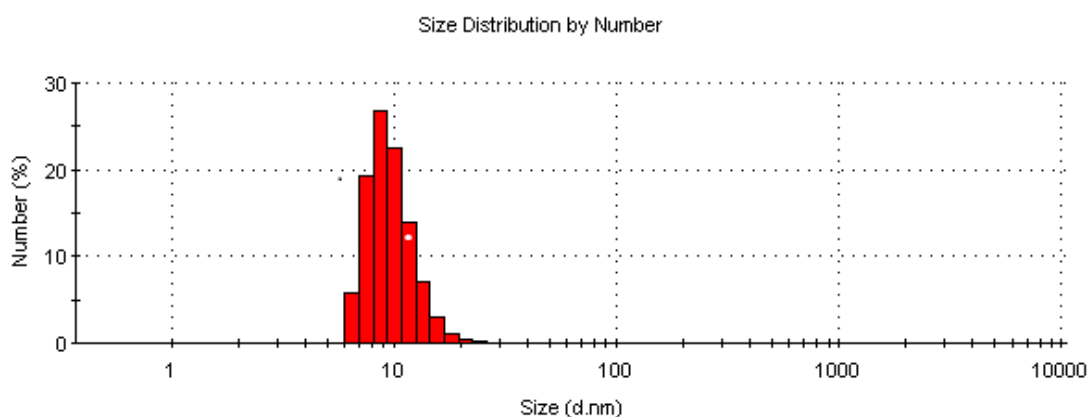


Рисунок 6 – Результаты анализа распределения наночастиц по размерам в коллоидном растворе серебра

Были исследованы спектры растворов серебра при различных концентрациях от 5 мг/л до 150 мг/л. На рисунке 7 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.

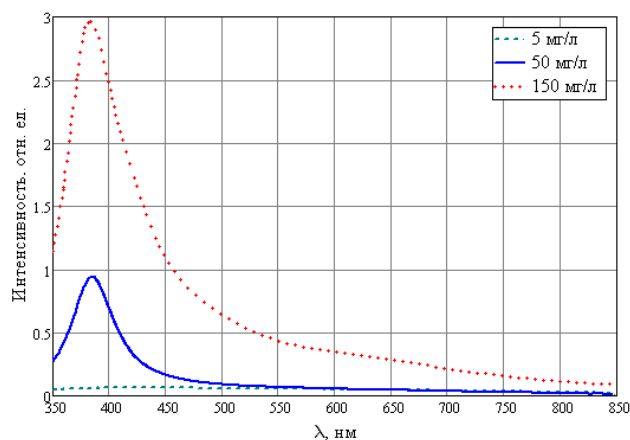


Рисунок 7 – Спектры растворов серебра при различных значениях концентрациях растворов

На основе полученных результатов была разработана оптическая методика и приборный комплекс для измерений концентраций 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 (Edison EDEV-3LA1) 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 (ФСК-Г7). 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 8.

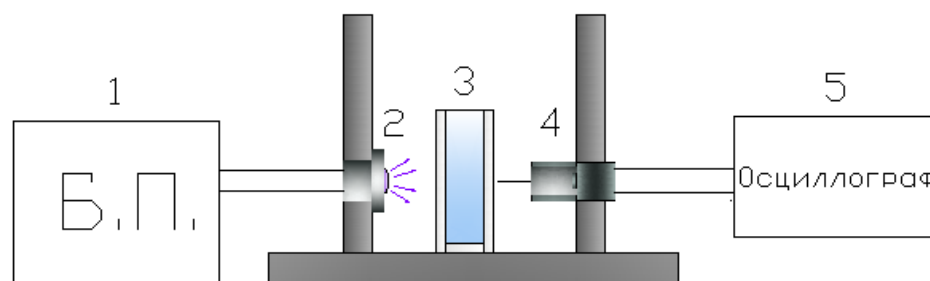


Рисунок 8 – Схема установки для экспресс контроля параметров коллоидных растворов
1 – Блок питания; 2 – Излучающий диод; 3 – Кювета с раствором; 4 – Фотоприемник; 5 – Регистратор

Для калибровки измерителя использовался традиционный метод контроля путем взвешивания ухода массы материала с электродов или же взвешиванием сухого остатка после выпаривания растворов с НЧ металла. Данные измерения были реализованы на аналитических весах Ohaus RV-64 с дискретностью отсчета 0,1 мг.

Используя свойства коллоидных растворов, такие как опалесценция, светорассеяние, затухание оптического излучения была разработана методика контроля концентрации растворов путем прямого счета частиц в известном объеме жидкости. Источником света служит полупроводниковый лазер с длиной волны 532 нм. Светорассеяние на НЧ позволяет регистрировать их наличие и количество. При малых концентрациях НЧ в растворах <1 мг/л, используя оптический микроскоп и цифровую фотокамеру, возможно получить снимок с опалесцирующими НЧ. Далее количество объектов считается программным комплексом ScorePhoto. Исходные данные по среднему размеру НЧ позволяют рассчитать концентрацию.

Одно из основных свойств коллоидных растворов – стабильность во времени – было исследовано при воздействии на раствор температуры, освещенности, добавках ПАВ. Измерения проводились на длине волны 395 нм, отвечающей плазмонному поверхностному резонансу (ППР) НЧ серебра в водной среде. Уменьшение сигнала соответствует агрегации наночастиц во времени. Результаты исследований представлены на рисунках 9.

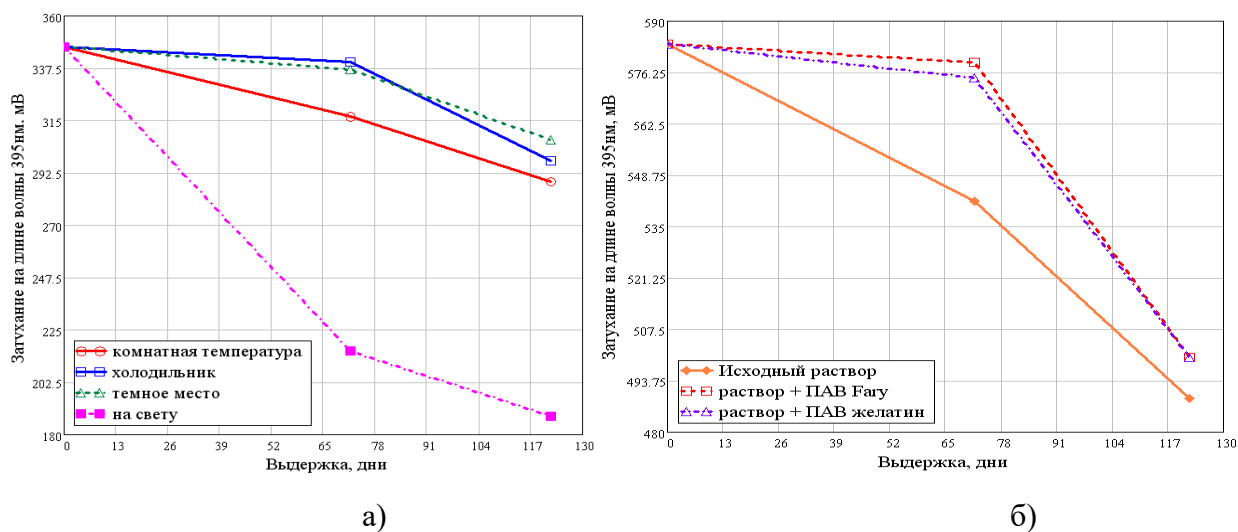


Рисунок 9 – Исследование агрегативной устойчивости растворов серебра с концентрацией 50 мг/л при различных условиях хранения (а) и 100 мг/л при различных добавках ПАВ (б)

Как видно из графика на рисунке 9 основным фактором, влияющим на агрегативную устойчивость раствора, является освещенность. В связи с этим наиболее благоприятными условиями хранения растворов являются пониженная температура ($5 \div 10^\circ\text{C}$) и нахождение в темном месте. На рисунке 9б отмечено, что добавление ПАВ в коллоидный раствор серебра увеличивает его срок хранения и снижает скорость коагуляции в растворе.

Было проведено исследование получения максимально возможной концентрации НЧ серебра в водном растворе. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Интенсивность поглощения раствора от концентрации НЧ ($\lambda=395$ нм)

	Ag 10 мг/л	Ag 50 мг/л	Ag 100 мг/л	Ag 200 мг/л
Интенсивность поглощения раствором УФ излучения 395 нм (ППР), отн. ед.	137	330	500	77

Из таблицы 1 видно, что предельной устойчивой концентрацией НЧ серебра в дистиллированной воде без стабилизирующих добавок, полученной на разработанной

установке, является значение 100 мг/л. При дальнейшем наращивании концентрации агрегация НЧ происходит уже в процессе синтеза.

В четвертой главе исследованы электрофизические и биологические свойства новых материалов, полученных на базе растворов НЧ металлов в жидкой среде. Показаны два направления применения полученных НЧ. В области электроники – применение в накопителях электрической энергии на двойном электрическом слое путем модификации электродных материалов на основе углеродной ткани типа Бусофит», а также в биотехнологии – как препарат обладающий высокими биоцидными свойствами.

Применение полученных растворов в области электроники

В этой части главы рассмотрены технология и оборудование для осаждения наночастиц серебра на рулонный углеродный материал, состоящий из шестимикронных волокон. Такой материал используется в качестве электродного материала для источников тока. Основной недостаток электродов из углеродных материалов – высокое сопротивление, которое может быть снижено за счет нанесения металла на поверхность волокна, для этого, необходимо решить две задачи:

1 – нанести сплошной слой металла на поверхность бусофита, который будет являться токосъемником и снизит внутреннее сопротивление ячейки

2 – нанести слой металла на каждую ниточку бусофита, который с одной стороны понизит его электрическое сопротивление, а с другой стороны увеличит удельную поверхность.

Для решения первой задачи рационально использовать вакуумное осаждение пленок Ti с защитным слоем нитрида титана. При этом на осаждаемой поверхности выращивается пленка, имеющая столбчатую структуру с сильно развитой поверхностью. 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. Для получения тонких слоев металла на поверхности пористого углеродного материала электрофоретическим методом была разработана и собрана рулонная установка нанесения металлических НЧ, на которой производили модификацию, перемещение и сушку материала. 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. Были отработаны режимы осаждения НЧ на отдельно взятую нить и изучено влияние формы тока и его величины при электрофоретическом осаждении на удельные характеристики электролитической ячейки. В работе рассматривается электрофоретический метод осаждения наночастиц металлов, основанный на использовании постоянного, переменного и импульсного напряжения. На рисунке 10 представлены снимки, полученные с помощью электронно-лучевого микроскопа, видно, что при совместном осаждении титана в вакууме и серебра из наночастиц электрофорезом протекают два процесса.

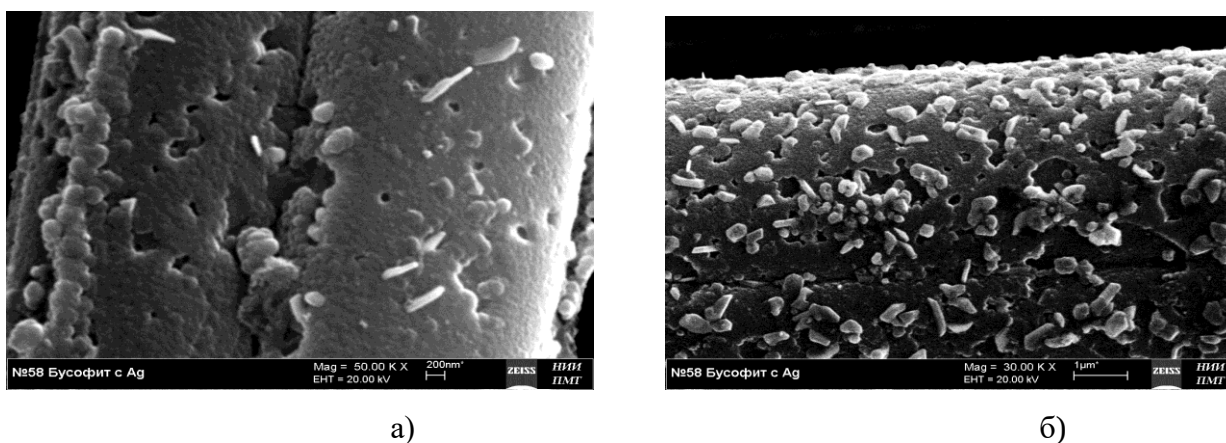
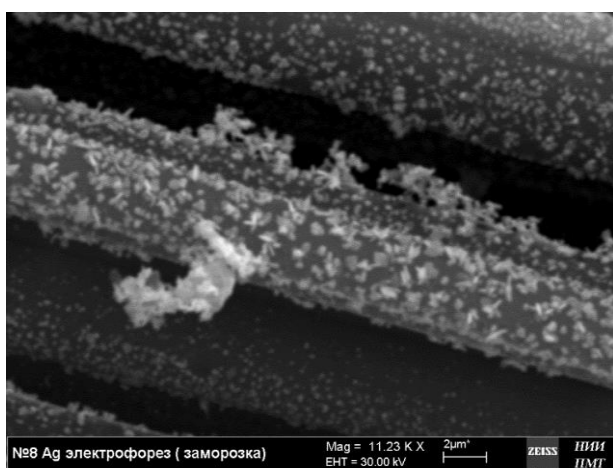


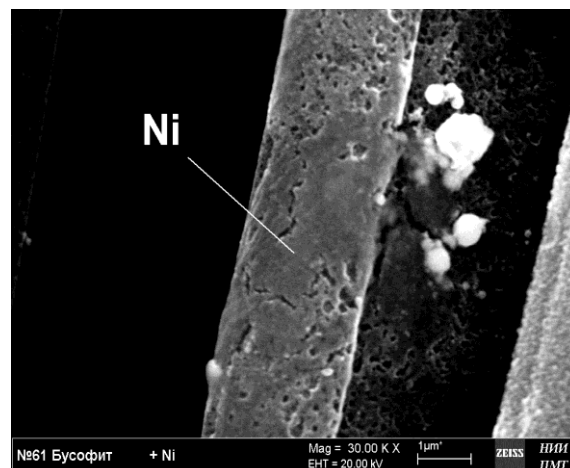
Рисунок 10 – Металлизация нити типа «Бусофит» наночастицами серебра, а – серебро ложится на нить в виде тонкого слоя, б – в виде наночастиц, размером более 50nm

В одном случае серебро осаждается в виде тонкопленочного покрытия на титане (рис. 10 а), а в другом случае (рис. 10 б) виде наночастиц. В связи с тем, что в исходном гидрозоле серебра обнаружены две фракции, с размерами 5-10 нм и 50-100 нм (рис. 11), было сделано предположение, что тонкопленочные покрытия получаются из частиц с размерами в 5-10 нм, а наночастицы осаждаются из второй фракции.

Для подтверждения этой гипотезы провели осаждение из коллоидного раствора никеля, в котором исходные размеры в основном лежат в диапазоне 2-5 нм. На рисунке 11(б) видно, что в этом случае рост идет в виде тонкопленочного покрытия.



а)



б)

Рисунок 11 Совместное нанесение титана и серебра (а) и никеля(б) на нить типа «Бусофит»

Используя полученные результаты экспериментов, можно сделать выводы. Для получения максимальной ёмкости и наименьшего внутреннего сопротивления конденсаторной ячейки необходимо максимально снижать электрическое сопротивление электродного материала. На рисунке 12 показана зависимость ёмкости конденсаторной ячейки от напряжения, приложенного к электродам в процессе осаждения НЧ (импульсный и переменный ток). Видно, что лучшая емкость достигается при напряжении 20 вольт при переменном напряжении и составляет 2.4 Ф на см², что улучшило результат на 63%. При импульсном режиме наивысший результат также достигается при напряжении 20 вольт и значение емкости увеличивается до 2 Ф на см², что улучшило результат на 36%.

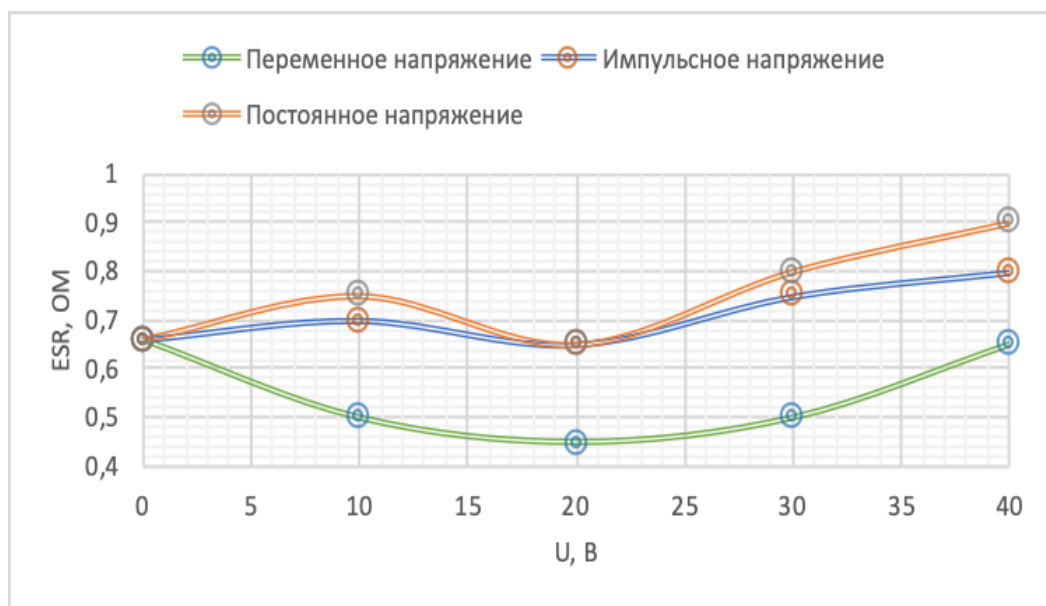


Рисунок 12 – Кривая зависимости внутреннего сопротивления конденсаторной ячейки от напряжения, приложенного к электродам в процессе осаждения НЧ (постоянное, импульсное и переменное напряжение)

Применение полученных растворов в области биотехнологий

Поскольку разработанный метод синтеза позволяет получать растворы металлов в коллоидной форме с узким распределением по размерам и высокой степенью чистоты, были проведены работы по оценке применимости растворов НЧ металлов в области биотехнологий и медицины, где параметр чистоты получаемых продуктов является наиболее приоритетным среди прочих. Оценка биологической активности была проведена по стандартным методикам. В экспериментах были исследованы дисперсии различных металлов: Ag, Ti, Zr, Cu, W, Ni. Испытания проводились в ФГУ «48 ЦНИИ Минобороны России». Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Чувствительность бактерий тест-штаммов к воздействию исследуемых образцов.

№ образца раствора	Тип металла в дистил. воде	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	Ag	+++	+	+++	+	+
7	Ag	+	0	+++	+	+

№ образца раствора	Тип металла в дистил. воде	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>
14	Ti	+	+++	+++	++	+++
17	Zr	+++	+++	+++	+++	+++
19	Cu	++	+++	+++	+++	+++
20	W	+	+++	+++	+++	+++
21	Ag	+++	+++	+++	+++	+++
22	Ni	+++	+++	+++	+++	+++

Приведенные результаты свидетельствуют о высокой антибактериальной активности исследованных образцов растворов, за исключением №7, №20, №14 (см. таблица 2), у которых для отдельных тест-штаммов не выявился в полной мере бактерицидный эффект. Малый бактерицидный эффект этих образцов объясняется тем, что в данных растворах наночастицы имели другое распределение по размерам в сторону крупных частиц, что снизило показатель эффективности. Установлено, что под влиянием раствора серебра происходит фрагментация клеточной стенки бактерии с последующей деструкцией бактериальной клетки. Деструкция клеточной стенки псевдомонад наступает спустя 4 часа после взаимодействия с наночастицами серебра, а бацилл – через 48 часов. 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 коллоидное серебро в концентрациях: препарат № 1 – 10 мг/л и препарат № 2 – 40 мг/л. Бактерицидную активность препаратов определяли методом диффузии в агар.

Табл. 3 – Бактерицидная активность препарата №1

Наименование тест-культуры	Зона задержки роста в мм					
	Концентрация коллоидного 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
Escherichia coli	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

Дезинфицирующие свойства препаратов определяли в опытах с искусственно загрязненными бактериями Золотистого стафилококка и Эшерихии коли тест-объектами из различного материала. Тест-объекты представляли 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 препарат «Серебряный щит», 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 коллоидного серебра, т.е. нейтрализации. Контролем при этом служили смывы с искусственно загрязненных

тест-объектов, обработанных водой. Затем производили высеv опытного и контрольного материала в мясо-пептонный бульон, посеvы инкубировали в течение 5 суток при 37 °С, просматривая посеvы каждые сутки. Испытания проводили в 5-ти повторностях.

Препарат, содержащий коллоидного серебро в концентрации 40 мг/л в течение 3-часового воздействия обеззараживал тест-объекты из различного рода плитки и резины, искусственно контаминированные бактериями Золотистого стафилококка и Эшерихия коли. На деревянных поверхностях обеззараживание не было достигнуто.

Основные результаты и выводы:

1. Исследована тонкая структура электро-импульсного 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 электро-импульсная установка диспергирования металлов в жидкой среде.

4. Определены режимы работы установки, позволяющие высокоэффективно получать НЧ серебра средним размером 10 нм, с узким распределением по размерам и высокой временной стабильность 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 более 1000 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».

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Научные статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, входящих в Перечень Высшей аттестационной комиссии Российской Федерации

1. В.В. Кувшинов, Б.Л. Крит, Н.В. Морозова, **Д.Ю. Кукушкин**, А.В. Савкин. Возможности повышения мощности фотоэлектрических преобразователей модификацией их поверхностей нанокластерами серебра // Вектор науки тольяттинского государственного университета. 2018, №1 (43), с. 36-42. (БАК)

2. В.В. Слепцов, А.В. Савкин, Д.Ю. Кукушкин, А.О. Дителева. Исследование процесса осаждения нанокластеров металлов на поверхность пористых электродных материалов методом электрофореза // Научно-технический и производственный журнал «Вестник машиностроения», 09/2018, с. 45-47. Sleptsov, V.V., Savkin, A.V., Kukushkin, D.Y., Diteleva, A.O. Electrophoretic Deposition of Metal Nanoclusters at the Surface of Porous Materials // Russian Engineering Research. 2018. 38(12), с. 989-991. (БАК, Scopus)

3. В.В. Слепцов А.В. Савкин, Е.А. Трунова, **Д.Ю. Кукушкин**, А.О. Дителева. Исследование процесса электроискрового диспергирования материалов для получения наноразмерных компонентов перспективных порошковых композиций для аддитивных технологий // Научно-технический и производственный журнал «Вестник машиностроения», 11/2018 с. 77-80. Sleptsov, V.V., Savkin, A.V., Trunova, E.A., **Kukushkin, D.Y.**, Diteleva, A.O. Electrospark Dispersion in Nanopowder Production for Additive Technologies // Russian Engineering Research. 2019. 39(2), с. 133-136. (БАК, Scopus)

4. В.В. Слепцов А.В. Савкин, Бердник В.И., **Д.Ю. Кукушкин**, А.О. Дителева. Исследование процесса синтеза наночастиц методом электрической эрозии в условиях перенапряжения разрядного промежутка. Нанотехнологии: разработка, применение - XXI век 2018. Т. 10. №2 с. 33-37. (БАК)

5. В.В. Кувшинов, Б.Л. Крит, Н.В. Морозова, **Д.Ю. Кукушкин**, А.В. Савкин. Возможности повышения мощности фотоэлектрических преобразователей модификацией их поверхностей нанокластерами серебра. Вектор науки тольяттинского государственного университета. 2018, №1 (43), с. 36-42. (БАК)

6. В.В. Трофимов, А.М. Васильев, И.А. Архипушкин, В.С. Кубланов, М.В. Бабич, А.Ю. Долганов, В.М. Гадельшин, **Д.Ю. Кукушкин**. Разработка технологии изготовления электродов для нейроэлектростимуляции с использованием трековых мембран // Сибирский научный медицинский журнал. 2016. Т. 36. № 1, с.55-58. Trofimov V.V., Vasilev A.M.,

Arhipushkin I.A., Kublanov V.S., Babich M.V., Dolganov A.Y., Gadelshin V.M., **Kukushkin D.Y.** Application of track membranes in electrodes for electrical neurostimulation. Proceedings // 2015 International Conference on Biomedical Engineering and Computational Technologies, SIBIRCON 2015 7361859, с. 99-101. [ВАК, Scopus]

7. **Кукушкин Д.Ю.**, Остроухов Н.Н., Тянгинский А.Ю., Церулев М.В. Беспримесные гидрозолы металлов: концентрация одиночных гидратированных атомов металлов и формирование эпитаксиальных структур на поверхности кристаллов // Физика и химия обработки материалов. 2014. № 3, с. 86-92. (ВАК)

8. Пленочный конденсатор: пат. 2578129 Рос. Федерация : МПК H01G9/042 / Зинин Ю.В., Слепцов В.В., Романько В.А., **Кукушкин Д.Ю.**, Шмидт В.И. ; заявитель и патентообладатель Зинин Ю.В. – № 2014142348/07; заявл. 22.10.14 ; опубл. 20.03.16, Бюл. № 8. (ВАК)

9. Способ изготовления электродов химического источника тока: пат. 2696479 Рос. Федерация : МПК H01M 6/14 (2019.08) / Слепцов В.В., **Кукушкин Д.Ю.**, Дителева А.О., Щур П.А , патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)" – № 2018135271; заявл. 08.10.18 ; опубл. 02.08.19, Бюл. № 22. (ВАК)

10. Химический источник тока с тонкопленочным токосборником: пат. 191063 Рос. Федерация : МПК H01M 6/10 (2019.07), H01M 2/22 (2019.07), H01M 10/38 (2019.07) / Слепцов В.В., **Кукушкин Д.Ю.**, Дителева А.О., Щур П.А , патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)" – № 2019106416; заявл. 06.03.2019; опубл. 23.07.2019, Бюл. № 21. (ВАК)

11. Способ локализации энергии в микрообъёме // Заявка патент РФ № 2019116658, 29.05.2019 г. Слепцов В.В., **Кукушкин Д.Ю.**, Магомедбетов Э.П., Бердник В.И. ; заявитель Ассоциация ученых и предпринимателей «Центр прорывных национальных стратегий, разработок и внедрений». (ВАК)

2. Статьи и материалы конференций в зарубежных изданиях

1. Vladimir Sleptsov, Alexey Savkin, **Dmitry Kukushkin**, Anna Diteleva. Investigation of the deposition of metal nanoclusters on the surface of porous electrode materials by

electrophoresis // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 498(1),012033. (Scopus).

2. Vladimir Sleptsov, Alexey Savkin, Vladimir Berdnik, **Dmitry Kukushkin**, Anna Diteleva. Investigation of the synthesis of nanoparticles by the method of spark erosion with overvoltage of the discharge gap // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017. (Scopus)

3. Sleptsov Vladimir Vladimirovich, **Kukushkin Dmitry Yuryevich**, Diteleva Anna Olegovna. Theoretical bases of perspective chemical sources of current (CSC) and ultra-high-volume capacitor structures (UCS) for electric energy accumulators // International Journal of Engineering & Technology, International Journal of Engineering & Technology, 7 (2.13) (2018) 247-251. (Scopus)

4. V V Sleptsov, A V Savkin, V I Berdnik, **D Y Kukushkin** and A O Diteleva. Investigation of the synthesis of nanoparticles by pulsed electrical erosion in the conditions of overvoltage of the discharge gap. 25th International Conference on Vacuum Technique and Technology // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 387 (2018) 012074. (Scopus)

5. V V Sleptsov, **D Yu Kukushkin** and A O Diteleva. Thin-film technologies for producing electrode materials for chemical sources of current (CSC) and ultra-high-volume capacitor structures (UCS). 25th International Conference on Vacuum Technique and Technology // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 387 (2018) 012075. (Scopus)

6. V V Sleptsov, S N Kulikov, **D Yu Kukushkin** and A O Diteleva. Advanced development of chemical sources of current (CSC) and ultra high-volume capacitor structures (UCS) for energy storage devices. 25th International Conference on Vacuum Technique and Technology // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 387 (2018) 012072. (Scopus)

3. Другие статьи и материалы конференций

1. **Кукушкин Д.Ю.**, Дителева А.О. Электроимпульсная технология энергонасыщения наноструктурированных сред. Гагаринские чтения 2017 Тезисы докладов. 2017.

2. **Кукушкин Д.Ю.**, Дителева А.О., Цырков Р.А. Электроимпульсная технология получения наночастиц металлов. Гагаринские чтения 2017 Тезисы докладов. 2017.

3. **Кукушкин Д.Ю.**, Дителева А.О., Цырков Р.А. Разработка и испытание электродного материала для сверхъёмких конденсаторных структур. Гагаринские чтения 2017 Тезисы докладов. 2017.

4. Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Бурмистров И.Н., Горшков Н.В., Третьяченко Е.В., Федоров Ф.С., Баранов А.М., Слепцов В.В., Ковынева Н.Н., Никитюк Т.В., Кузькин В.И., Чивикина Г.И., Бердник В.И., Викулова М.А., Ковалева Д.С., Баранов М.А., Ковнев А.В., Дудин Е.В., Астахова Е.И., Шмидт В.И., **Кукушкин Д.Ю.** Исследование перспективных конструкций и технологических принципов формирования оптоэлектронных приборов нового поколения (оптоэлектронный преобразователь сигнала для волс в диапазоне частот до 200ггц). Отчет о НИР № 14.430.12.0002 от 30.09.2013 (Министерство образования и науки Российской Федерации)

5. **Кукушкин Д.Ю.**, Слепцов В.В., Куликов С.Н., Ву Д.Х. Моделирование процессов теплообмена при вакуумной металлизации электродного материала тонкопленочных конденсаторных структур. Наноинженерия. 2015. № 12.

6. **Кукушкин Д.Ю.**, Слепцов В.В., Куликов С.Н., Ву Д.Х. Тонкопленочные технологии формирования покрытий на поверхности высокопористых рулонных материалов для конденсаторных структур. Наноинженерия. 2015. № 3 (45).

7. **Кукушкин Д.Ю.**, Слепцов В.В., Васильев А.М., Хоан В.Д. Технологический комплекс для металлизации рулонных суперпористых материалов. Наноинженерия. 2014. № 7 (37)

8. **Кукушкин Д.Ю.**, Дителева А.О. Влияние термической обработки углеродного материала на удельные характеристики конденсаторной ячейки. Научные труды (Вестник МАТИ), Вып. 26(98), 2015

9. Слепцов В.В., **Кукушкин Д.Ю.**, Дителева А.О. Тонкопленочные технологии формирования электродных материалов для химических источников тока (ХИТ) и сверхъёмких конденсаторных структур (СКС). Вакуумная техника, материалы и технологии. Материалы XIII Международной научно-технической конференции, Москва, 2018. С. 189-196

10. Дителева А.О., **Кукушкин Д.Ю.** Обзор углеродных пористых материалов для конденсаторных структур. Гагаринские чтения - 2018 Тезисы докладов. 2018. С. 260-261

11. **Кукушкин Д.Ю.**, Дителева А.О. Повышение мощности фотоэлектрических преобразователей модификацией их поверхностей наночастицами серебра. Гагаринские чтения - 2018 Тезисы докладов. 2018. С. 272-273

12. В. В. Слепцов, **Д. Ю. Кукушкин**, А. О. Дителева. Тонкопленочные технологии формирования электродных материалов для химических источников тока (ХИТ) и сверхъёмких конденсаторных структур (СКС). Труды 25-й всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2018». 2018. С. 31-35

13. В. В. Слепцов, С. Н. Куликов, **Д. Ю. Кукушкин**, А. О. Дителева. Перспективные разработки химических источников тока (ХИТ) и сверхъёмких конденсаторных структур (СКС) для накопителей энергии. Труды 25-й всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2018». 2018. С. 35-40

14. В. В. Слепцов, А.В. Савкин, **Д. Ю. Кукушкин**, А. О. Дителева. Исследование процесса осаждения наночастиц металлов на скрытые поверхности пористых электродных материалов методом электрофореза. Труды 25-й всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2018». 2018. С. 153-156