

УДК 544.576

## ОСАЖДЕНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОРИСТЫХ РУЛОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

© 2019 г. А. М. Васильев<sup>1,2,\*</sup>, Д. Ю. Кукушкин<sup>2</sup>, В. В. Трофимов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Общество с ограниченной ответственностью “СЭРВЭТ”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Международная межправительственная организация  
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

\*E-mail: [vasal2@yandex.ru](mailto:vasal2@yandex.ru)

Поступила в редакцию 20.06.2019 г.

После доработки 20.07.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Проведено исследование технологии получения металлизированных покрытий на сверхпористом углеволокнистом материале из коллоидных растворов методом электрофореза. Рассмотрены технологии и оборудование для осаждения наночастиц серебра и других металлов на рулонный углеродный материал, состоящий из волокон толщиной 6 мкм, который используется в качестве электропроводного материала для источников тока.

DOI: 10.1134/S0367676519120305

### ВВЕДЕНИЕ

Нанесение покрытий на пористые материалы является актуальной научной и практической задачей. Такие материалы используются в качестве катализаторов, различного рода сорбентов в системах очистки и фильтрации, в качестве электродных материалов для источников тока и в ряде других случаев. Общеизвестных технологий формирования таких покрытий с порами, диаметр которых лежит в диапазоне от доли микрометра до нанометров, на сегодняшний день мало. Одним из перспективных направлений является технология осаждения нанокластеров металлов на поверхность пористых материалов методом электрофореза.

Преимущество нанесений покрытий такого типа заключается в том, что частицы нанометрового размера обладают рядом уникальных свойств. Характерной чертой металлических наночастиц (НЧ) является сильное и специфическое взаимодействие с электромагнитным излучением. Свойства таких НЧ, в особенности серебра, сильно зависят как от характеристик индивидуальных частиц (их размера, формы и состава, наличия и структуры адсорбционных слоев), так и от их окружения, в том числе и от способа пространственного упорядочения частиц [1]. Как следствие, их электрофизические и физико-химические свойства определяются размерами нанокластера. Характерной особенностью

спектров поглощения и рассеяния металлических НЧ размером более 2 нм является также присутствие интенсивной и широкой полосы в видимой области или в прилегающих к ней ближних ИК- и УФ-областях. Эту полосу называют полосой поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Из всех металлов серебро имеет наибольшую интенсивность полосы ППР, у золота и меди она немного слабее. Серебро обладает самым высоким коэффициентом экстинкции в максимуме полосы ППР не только среди металлов, но и среди всех других известных материалов, поглощающих в той же области спектра. Возникновение полосы ППР – результат взаимодействия падающего на поверхность НЧ электромагнитного излучения с электронами проводимости металла. Согласно теории электронного газа, электроны внутренних оболочек локализованы вблизи атомного ядра, а электроны внешних валентных оболочек могут свободно перемещаться внутри металлической частицы и обуславливать, в частности, высокую электропроводность металлов. Под действием переменного электрического поля подвижные электроны проводимости смещаются. Если размер частицы много меньше длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя, колеблющегося с частотой возбуждающего электрического

поля. Отсюда можно сделать предположение, что свойства электродов с нанесенными на них покрытиями из НЧ будут сильно зависеть от размеров нанесенных частиц [2]. Например, электроды из бусофита с нанесенным на них покрытием из наносеребра будут иметь проводимость значительно выше, чем обычные электроды [3]. На рис. 1 показана модифицированная нанокластерами серебра нить бусофита. Видно, что на поверхности наблюдаются крупные кластеры серебра, что резко ухудшает свойства электрода [4]. Поэтому представляет интерес исследовать зависимость свойств покрытий не только от размеров частиц, но и от режимов нанесения покрытий.

В работе [5] мы исследовали оптимальные режимы получения коллоидных растворов с частицами наносеребра с заданным размерным диапазоном (обычно 2–10 нм) и разработали оптимальный метод контроля поведения наночастиц в динамике, который учитывает вышеописанное свойство уменьшения люминесценции при осаждении на поверхность. На следующем этапе необходимо было исследовать возможность оптимизации процесса нанесения НЧ из данных коллоидных растворов на поверхность нити бусофита методом электрофореза и последующее позиционирование их в поровое пространство. При этом наночастицы должны иметь равномерное распределение по поверхности и узкое распределение по размеру. Существует достаточно много методов получения коллоидных растворов различных металлов. Однако они обладают рядом недостатков, одним из которых является сложность технологического процесса.

В данной работе мы исследуем электроимпульсный метод получения нанокластеров с целью разработки технологических режимов, при которых нанокластеры имеют минимальные размеры, а коллоидные растворы при этом не меняют своих свойств во времени.

### ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ

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. Основными элементами реактора для получения коллоидных растворов нанокластеров являются два изолированных кольцевых электрода. Один электрод устанавливается неподвижно, а второй с помощью системы осевого перемещения обеспечивает зазор между торцами обоих электродов в диапазоне 0.1–0.5 мкм с точностью  $\pm 5$  мкм. Кроме того, подвижному электроду придается вра-

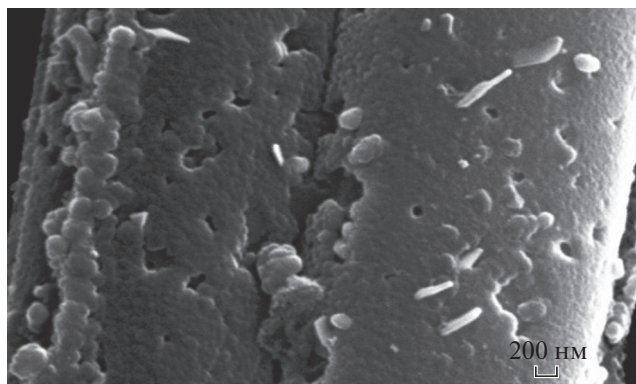


Рис. 1. Модифицированная нанокластерами серебра нить бусофита.

щение вокруг оси со скоростью 200–400 об./мин для обеспечения равномерности расхода массы электродов. Дистиллированная вода с помощью насоса подается со стороны неподвижного электрода в область между электродами.

Высокое напряжение с трансформатора заряжает разрядный конденсатор до установленного на высоковольтном разряднике амплитудного значения напряжения. Емкость конденсатора определяет частоту импульсов высокого напряжения. При достижении заданного на высоковольтном разряднике пробивного напряжения через электродную систему, помещенную в стакан с дистиллированной водой, возникает искровой разряд, вызывая их эрозию. Поскольку электрической нагрузкой является дуга между электродами, сопротивление которой очень мало, источник питания должен иметь малое внутреннее сопротивление и высокое выходное напряжение в диапазоне 4–10 кВ, достаточное для пробоя межэлектродного промежутка, заполненного дистиллированной водой.

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ В ИМПУЛЬСНО-ДУГОВЫХ РАЗРЯДАХ В ЖИДКОСТИ

Для исследования были выбраны следующие режимы. Токи разряда в импульсах достигают значений 1–2 кА. Температура в дуге достигает  $(20–30) \cdot 10^3$  К. Разряд развивается в парах воды, в парах металлов электродов, в газах — продуктах разложения воды  $O$ ,  $O_2$ ,  $H$ ,  $H_2$ , и сопровождается окислительно-восстановительными реакциями. Анализ снимков, полученных на сканирующем электронно-лучевом микроскопе, сканирующем туннельном микроскопе, а также оптическом микроскопе, говорит о том, что имеет место несколько механизмов фрагментации металлических электродов, действующих одновременно.

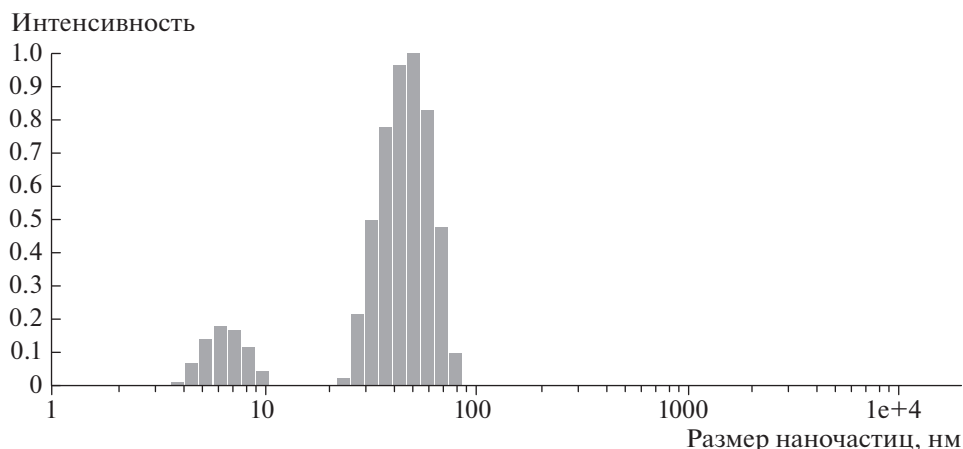


Рис. 2. Определение размеров наночастиц никеля в гидрозоле методом динамического рассеивания света.

Большая часть массы эродирующих электродов переходит в раствор в виде наночастиц. По предварительным оценкам по фотографиям с просвечивающего электронного микроскопа и атомно-силового микроскопа размер частиц серебра находится в пределах 5–30 нм. Общей чертой процессов, происходящих в коллоидном растворе, является увеличение размеров наночастиц от исходных 5–30 нм до 1–2 мкм. Кроме того, наблюдается эволюция форм наночастиц от сферических, к сферическим большего диаметра, кристаллическим и пластинчатым. Движущей силой роста сферических частиц за счет слияния малых наночастиц и “растворения” их в наночастицах большего размера, можно предположить, является высокое значение поверхностного натяжения и поверхностная диффузия атомов. По тем же причинам происходят “спайки” между наночастицами приблизительно одного размера. При первичном контакте двух сферических наночастиц в одной точке вокруг контакта образуется щель, в которой проявляются межатомные силы и далее силы поверхностного натяжения, которые затягивают в щель атомы серебра, мигрирующие по поверхности и формирующие “спайку” между сферами. Анализ полученных снимков говорит о том, что в исходном растворе серебра, полученного импульсно-дуговым методом, присутствует, кроме кластеров, и наночастицы серебра в атомарном или ионном состоянии.

Ранее наши исследования ВРМБ-спектров коллоидных растворов на длине волны 810 нм показали, что при концентрации  $1.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  частицы начинают образовывать кластеры [5]. При осаждении частиц на поверхность размер кластеров увеличивается, так как возрастает поверхностная энергия матрицы и, как следствие, увеличивается эффект ППР. Однако это увеличение зависит от соотношения пор материала, на которые осаждаются нанокластеры, и от размеров исходных на-

ночастиц. Поэтому потребовалось провести измерения распределения по размерам металлических кластеров,

#### *Методика измерения размера металлических кластеров*

Средний размер нанокластеров металлов составлял 10–20 нм. При измерении функции распределения размеров наночастиц использовали два метода:

1. Для определения размеров наночастиц серебра в коллоидном растворе с помощью анализатора размеров частиц Photocor-Compact-Z использовали динамическое рассеяние света;

2. Использовали статистический анализ изображений наночастиц, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). После испарения растворителя из исследуемого коллоидного раствора, размеры наночастиц, их структура и состав исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа LEO-912 AB OMEGA (Germany).

Исследование коллоидного раствора методом ПЭМ показало, что основная доля наночастиц имеет размеры от 7 до 18 нм, хотя встречаются отдельные частицы размером до 25 нм. Частицы имеют форму, близкую к сферической.

Исследование коллоидного раствора методом динамического светорассеяния представлены на рис. 2, на котором приведены результаты измерений. Как видно из рисунка прибор зафиксировал наличие 4 характерных размеров частиц: 0.14, 5.4, 38 и 6600 нм. Размер 0.14 нм близок к радиусу атома серебра, хотя необходимо отметить, что достаточную точность прибор имеет только в диапазоне размеров частиц 0.6–10000 нм. Пик вблизи 6600 нм характерен для частиц пыли, которые мог-

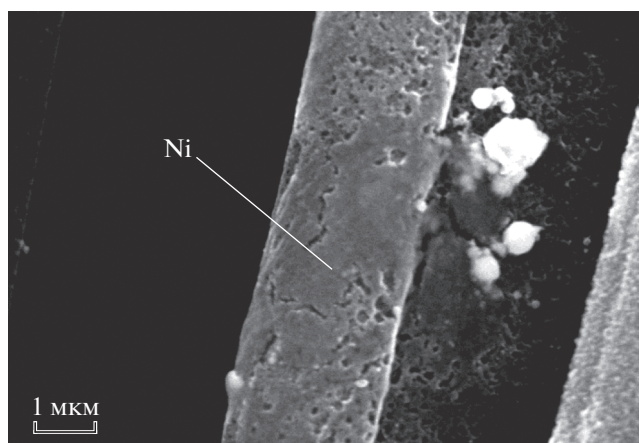


Рис. 3. Осажденные нанокластеры никеля на пористом углеродном материале.

ли попасть в раствор из воздуха в процессе подготовки измерений. Полоса 4–8 нм с максимумом на 5.4 нм соответствует, по-видимому, индивидуальным наночастицам серебра, а на 20–90 нм с максимумом на 38 нм – агрегатам наночастиц. В связи с тем, что в исходном гидрозоле серебра обнаружены две фракции с размерами 5–10 нм и 50–100 нм, было сделано предположение, что тонкопленочные покрытия получают из частиц с размерами в 5–10 нм, а наночастицы размерами 50–100 нм 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 вследствие того, что тяжелые частицы оседают на дно емкости (см. рис. 3). Видно, что в этом случае рост идет в виде тонкопленочного покрытия. Такие же результаты достигнуты и при осаждении наночастиц Ti. По-видимому, на равномерность осаждения оказывает еще то, что эффект ППР у этих материалов значительно ниже, чем у серебра.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ОКАЗЫВАЮЩИХ ВЛИЯНИЕ НА ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

##### *Влияние формы тока на электрофоретическое осаждение наночастиц металлов*

Проведены исследования влияния формы тока и его величины при электрофорезе на удельные характеристики энергонакопительной ячейки при использовании постоянного, переменного и импульсного напряжений. При постоянном и импульсном напряжениях наблюдали крайние формы шероховатости, например образование усов (нитей), дендритов, комков, мостиков, которые делают покрытие непригодным. Они являют-

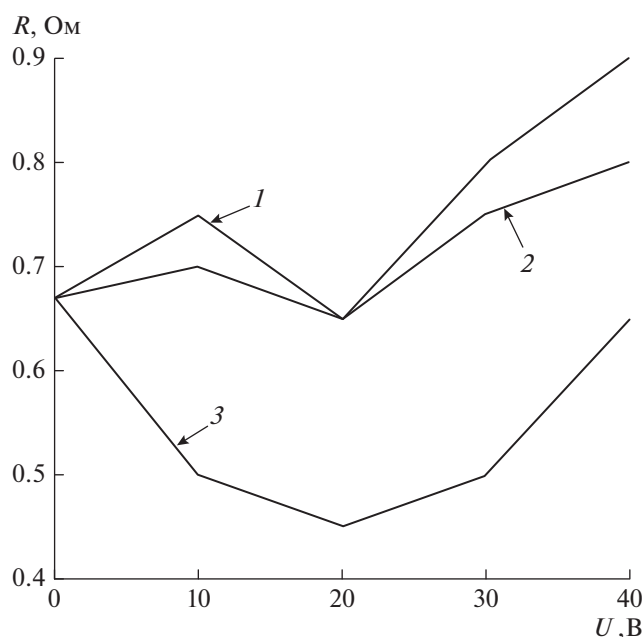


Рис. 4. Зависимости внутреннего сопротивления конденсаторной ячейки от напряжения на электродах при осаждении НЧ методом электрофореза: 1 – постоянное, 2 – импульсное, 3 – переменное напряжение.

ся следствием слишком высокой плотности тока в процессе осаждения. Эффективной мерой борьбы с ними послужила интенсификация конвекции тока около поверхности электродов. В данном случае хорошо зарекомендовало себя периодическое изменение полярности, поскольку в анодный период может быть достигнут эффект сглаживания. Для борьбы с приставшими пузырьками водорода при его попутном выделении качество покрытий улучшалось, если использовалось попеременное изменение полярности.

Исследование зависимости емкости конденсаторной ячейки от напряжения, приложенного к электродам в процессе осаждения НЧ при постоянном напряжении, показало, что лучшая емкость достигается при напряжении 2 В и составляет  $1.9 \text{ Ф/см}^2$ , это улучшило изначальный результат на 30%. Однако лучшая емкость достигается при напряжении 20 В при переменном напряжении и составляет  $2.4 \text{ Ф/см}^2$ , что улучшило результат на 63%. В импульсном режиме наилучший результат также достигается при напряжении 20 В, значение емкости увеличивается до  $2 \text{ Ф/см}^2$ , что улучшило результат на 36%. Помимо емкости основным требованием к электродному материалу является высокая проводимость, которая определяет внутреннее сопротивление источника, ограничивающее его токоотдачу,

На рис. 4 показана кривая зависимости внутреннего сопротивления конденсаторной ячейки от напряжения, приложенного к электродам в

процессе осаждения НЧ (постоянное напряжение). Видно, что в этом случае достигаются наилучшие результаты.

Было исследовано также влияние температуры на электрофоретическое осаждение наночастиц металлов, поскольку с повышением температуры растет величина потенциала  $\xi$ , так как увеличивается тепловое движение ионов и толщина ДЭС, но при этом возможно снижение агрегатной устойчивости коллоидного раствора, что, в свою очередь, приведет к коагуляции наночастиц и увеличению их размеров. Одновременно с этим возможно возрастание десорбции ионов, определяющих потенциал. При понижении температуры наблюдается обратная зависимость. Исследования показали, что при температуре 50°C показатели емкости самые высокие, а разница составляет всего 0.1 Ф. Таким образом, проводить нагрев жидкости перед электрофорезом нецелесообразно.

*Влияние скорости потока гидрозоля  
на электрофоретическое осаждение  
наночастиц металлов*

Явные достоинства ткани бусофита при проведении электрофоретического осаждения, связаны прежде всего с большой реакционной поверхностью электрода, состоящего из волокон углерода диаметром примерно 6 мкм. Для подачи гидрозоля в установку использовался погружной насос со встроенным регулятором скорости подачи жидкости. Слишком высокая скорость подачи жидкости обеспечивает вымывание осажденного на поверхности бусофита металлического слоя наночастиц серебра. Используя полученные результаты экспериментов, можно сделать следующие выводы. Для получения максимальной емкости и наименьшего внутреннего сопротивления конденсаторной ячейки необходимо применять в процессе осаждения переменное напряжение с величиной 20 В, со скоростью потока 3 л/мин. Таким образом, получаем конденсаторную ячейку с удельной емкостью 2.9 Ф (увеличение почти в 2 раза) и внутреннем сопротивлением 0.42 Ом (улучшение на 29%).

## ВЫВОДЫ

На основе проведенных исследований была создана рулонная технология изготовления электродных материалов, интегрируемых с токоприемниками. Суть интеграции состоит в том, что токоприемник наносится на рулонный углеродный материал в виде слоя металла в вакууме, что обеспечивает снижение внутреннего сопротивления электролитической ячейки и снижение массогабаритных характеристик по сравнению с накладными токоприемниками, которые традиционно используются при производстве ионисторов по порошковой технологии.

Второй важной составляющей технологии является электроимпульсная обработка исходного бусофита в жидкой среде, содержащей нанокластеры металла. Эта обработка обеспечивает принципиальную возможность формирования покрытия на всей поверхности высокопористого материала, что снижает электрическое сопротивление и стабилизирует параметры электродного материала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Усп. хим. 2008. Т. 77. № 3. С. 242; Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 3. P. 233.
2. Долбин И.В. // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. Т. VI. Кисловодск–Ставрополь: Сев-Кав. ГТУ, 2006. 510 с.
3. Moguilnaya T.Yu. et al. // Int. J. Appl. Engin. Res. Appl. 2017. V. 7. № 1. P. 19.
4. Слепцов В.В., Васильев А.М., Кукушкин Д.Ю. // Вакуумная техника, материалы и технология. (Москва, 2014). С. 8.
5. Кукушкин Д.Ю., Остроухов Н.Н., Тянгинский А.Ю., Церулев М.В. // ФХОМ. 2014. № 3. С. 86.
6. Moguilnaya T.Yu., Botikov A.G., Vasilev A.M. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1206. Art. № 012006.
7. Остроухов Н.Н., Тянгинский А.Ю., Слепцов В.В., Церулев М.В. // ФХОМ. 2013. № 1. С. 77.