



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38230 (13) U

(51) МПК (2006)

B01J 2/02

B01J 13/00

B22F 9/00

B22F 9/14 (2008.01)

A61K 9/50

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ НАНОЧАСТИНОК ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ І КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ НАНОЧАСТИНОК ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ "ПЛАЗМОВА АБЛЯЦІЯ"

1

2

(21) u200810197

(22) 08.08.2008

(24) 25.12.2008

(46) 25.12.2008, Бюл.№ 24, 2008 р.

(72) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, UA, КАП-  
ЛУНЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ, UA(73) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, UA, КАП-  
ЛУНЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ, UA(57) Спосіб отримання наночастинок електропро-  
відних матеріалів і колоїдних розчинів наночасти-  
нок електропровідних матеріалів, заснований на

абляції поверхні матеріалів шляхом сублімації речовини з поверхні під дією енергії, що вводиться в матеріал, конденсації перенасиченої пари в наночастинки при швидкому охолодженні перенасиченої пари в рідині, який **відрізняється** тим, що абляцію поверхні електропровідних матеріалів здійснюють дією на матеріали струменем плазми, утвореної в розрядному проміжку при величині імпульсного електричного струму через розрядний проміжок не менше 200 А і енергії електричного імпульсу не менше 50 Дж.

Корисна модель відноситься до області нанотехнологій і може бути використана для виготовлення каталізаторів, сорбентів, металевих пального, косметичних засобів, матеріалів з біоцидними властивостями, лікарських препаратів, мікродобрив нового покоління, харчових і біологічно активних добавок, медичних виробів, матеріалів медичного і косметичного призначення тощо.

Відомі способи отримання наночастинок різних матеріалів можна розділити на три великі групи: в першій наночастинки утворюються в результаті об'єднання атомів і молекул, в другій - в результаті диспергування об'ємних матеріалів, третя група способів об'єднує вказані вище два способи. Перша група способів має загальну ознаку «знизу-вверх», друга група способів має загальну ознаку «зверху-вниз», третя група способів об'єднує вказані вище дві ознаки «зверху-вниз» і «знизу-вверх».

Відомі способи, засновані на об'єднанні атомів і молекул в наночастинки, включаючи, наприклад, термічне випаровування і конденсацію [див. S.Torino, M.Itoh, S.Aono, H.Takano, .1. Colloid Interface Sci. - 1996, v.180, p.574], іонну розпиле-ність [див. Патент США No. 5879827. МПК H 01 M 04/36, опублікований 09.03.1999], відновлення з

розчинів [див. патент США No. 6090858; МПК 3 09 До 03/00, опублікований 18.07.2000], відновлення в мікроемульсіях [див. H.Herrig, R.Hempelmann, Mater. Lett. - 1996, v.27, p.287].

Недоліком цих способів є широкий розподіл частинок за формою і розмірами, а також те, що наночастинки, сформовані цими способами, знаходяться в кристалічному стані і коагулюють при зіткненні.

Відомі способи отримання металевих наночастинок обробкою розчинів відповідних хімічних сполук, що містять метал, різними відновниками, наприклад бороводнем [EPB. заявка N 369546, кл. B 01 J 13/00, 1990.] або тринатрійфосфатом [Sermon, Thomas. "Andem. Chem", 1987, 99, N 9, s. 949 951].

Недоліком цих способів є те, що поверхні колоїдних металевих наночастинок містять катіони і аніони продуктів реакції відновлення, для звільнення від яких потрібна додаткова операція, наприклад, діалізу.

До способів, що відносяться до другої групи (отримання наночастинок шляхом диспергування матеріалів), слід віднести спосіб отримання частинок шляхом швидкого затвердіння розплавлених мікрокрапель у вільному польоті [Steiberg J. at al.

(13) U

(11) 38230

(19) UA

Productuon bulk amorphous P77, 5Si16, 5Cu6 in containerless Ionogravity environment Appl. Phys. Zett., 1981, vol.38, N3,p.135-137.].

Недоліком відомого способу є низька продуктивність.

Відомий спосіб отримання наночастинок електропровідних матеріалів, що включає помішування в камеру з діелектричною рідиною електродів і здійснення між ними імпульсного електричного розряду з утворенням дуги. При цьому вимірюють відстань між електродами і підтримують його постійним, здійснюють проточний рух діелектричної рідини через камеру, вимірюють температуру діелектричної рідини на вході і виході з камери і підтримують в заданих межах значення температури як на вході, так і на виході з камери, змінюючи витрату діелектричної рідини, що проходить через камеру, і забезпечують різницю температур діелектричної рідини на виході з камери і на вході в камеру не більш 7°C [Патент России №2272697. СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА НАНОЧАСТИЦ. МПК В22F9/14 (2006.01). Оpubл. 2006.03.27].

Недоліком способу є низька продуктивність, обумовлена тим, що генерація наночастинок здійснюється в одному розрядному проміжку між електродами.

Відомий спосіб отримання наночастинок електропровідних матеріалів, що включає диспергування матеріалу шляхом дії на вістрійний катод з провідного матеріалу з радіусом кривизни вістря не більше 10мкм електричного поля з напруженістю поля на вершині вістря не менше  $10^7$ В/см, подачу отриманих рідких крапель цього матеріалу в плазму електричного розряду з тривалістю імпульсу не менше 10мкс, створюваного в інертному газі при тиску  $10^{-3}$ - $10^{-1}$ Па між електродами при різниці потенціалів не менше 2кВ і одночасній дії магнітним полем напруженістю не менше 600Ге, нормальним до згаданого електричного поля, що створює згадану плазму, охолодження в інертному газі рідких наночастинок, що утворилися в згаданій плазмі, до затвердіння і нанесення отриманих твердих наночастинок на носій [Патент России №2265076. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ. МПК7 С23С4/00, МПК В01J2/02, МПК В22F9/00. Оpubл. 2005.11.27].

Недоліком способу є складність і низька продуктивність, оскільки генерація частинок здійснюється тільки в одному розрядному проміжку. Це обмежує можливість застосування способу в промислових масштабах.

Відомий спосіб отримання наночастинок шляхом електричного вибуху дроту при пропусканні через нього електричного струму, при густині струму, достатній для запобігання неоднорідного нагріву заготовки [Патент RU №2115515. Седой В.С. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. МПК 6 В22F9/14. Оpubл. 20.07.1998].

Основними недоліками цього способу є низька продуктивність, обумовлена наявністю трудомісткого підготовчого періоду, пов'язаного з складною технологією подачі дроту, а також обмеження на частоту вибухів через механічні операції, необхідні для подачі заготовок в зону реактора.

Відомий спосіб отримання колоїдних розчинів наночастинок, заснований на електричних вибухах ділянок поверхні металевих електродів і металевих гранул, що знаходяться в електричному ланцюзі, шляхом дії на них імпульсним електричним струмом з амплітудою імпульсів більше 1000 А і тривалістю менше 100мкс і охолодженні продуктів вибухів у воді [Патент України № 23564. СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ МЕТАЛІВ. МПК (2006) В01J 13/00, В22F 9/14. Оpubл. 25.05.2007. Бюл.№7.]

Спосіб об'єднує дві ознаки синтезу наночастинок «зверху-вниз» і «знизу-вверх». Недоліком способу є широка крива розподілу наночастинок за розмірами.

Відомий спосіб отримання наночастинок лазерною абляцією поверхні матеріалу, що включає подачу матеріалу мішені і матеріалу серцевини, абляцію вищезазначеного матеріалу мішені з утворенням матеріалу частинок мішені, що виносяться; нанесення покриття на матеріал серцевини з вищезазначеного матеріалу частинок мішені, що виносяться. При цьому спосіб здійснюється при тиску приблизно 10Торр або вище, а вказана абляція досягається використанням лазера, вибраного з іонних лазерів, напівпровідникових лазерів і імпульсних ексімерних лазерів [Заявка России №2001135712. СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ЧАСТИЦЫ И ЧАСТИЦЫ. ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИМ СПОСОБОМ. МПК А61К9/50. Оpubл. 2003.09.27].

Спосіб об'єднує дві ознаки синтезу наночастинок: «зверху-вниз» і «знизу-вверх». Недоліком способу є широка крива розподілу наночастинок за розмірами.

Найближчим до пропонованого є спосіб отримання наночастинок лазерною абляцією поверхні матеріалу шляхом швидкого випаровування речовини, утворення плазми, дії на речовину, що аблює, плазмою так, що речовина розпадається і іонізується, а потім конденсується в наночастинок з перенасиченої пари при швидкому охолодженні [Нанотехнологии. Азбука для всех. Под ред. Ю.Д.Третьякова. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. - с. 114-115].

Спосіб об'єднує дві ознаки синтезу наночастинок: «зверху-вниз» і «знизу-вверх». Недоліком способу є його складність і необхідність застосування потужних лазерів, що призводить до дорожчання отриманих наноматеріалів. Для лазерної абляції зазвичай використовують лазери потужністю не менше 0,5 кВт при густині опромінювання не менше  $1\cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> [див. патент России №2302371. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, УСТАНОВКА ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МИШЕНЕЙ. МПК С01В31/02 (2006.01), В82В3/00 (2006.01). Оpubл. 2007.07.10].

В основу корисної моделі поставлені задачі спрощення способу, підвищення його продуктивності і зниження вартості отриманих наноматеріалів. Це досягається тим, що абляцію поверхні електропровідних матеріалів здійснюють плазмою, утвореною в розрядному проміжку імпульсним електричним струмом.

Запропонований, як і відомий спосіб отримання наночастинок електропровідних матеріалів і колоїдних розчинів наночастинок електропровідних матеріалів заснований на абляції поверхні матеріалів шляхом сублімації речовини з поверхні під дією енергії, що вводиться в матеріал, конденсації перенасиченої пари в наночастинок при швидкому охолодженні перенасиченої пари в рідині і, відповідно до цієї пропозиції, абляцію поверхні електропровідних матеріалів здійснюють дією на матеріал струменем плазми, утвореної в розрядному проміжку при величині імпульсного електричного струму через розрядний проміжок не менше 200А і енергії електричного імпульсу не менше 50Дж.

Абляцію поверхні електропровідних матеріалів здійснюють дією на матеріал струменем плазми, утвореної в розрядному проміжку. Це спрощує спосіб, оскільки для отримання плазми не вимагається дорогих потужних лазерів.

Абляцію поверхні електропровідних матеріалів здійснюють при величині імпульсного електричного струму через розрядний проміжок не менше 200А і енергії електричного імпульсу не менше 50Дж. Авторами експериментально встановлено, що при струмі через розрядний проміжок менше 200А значно зменшується продуктивність способу унаслідок малої енергії плазми. При енергії електричного імпульсу менш 50Дж також зменшується продуктивність способу.

Конденсацію перенасиченої пари в наночастинок і швидке охолодження перенасиченої пари здійснюють в рідині, наприклад, у воді. Це дозволяє отримати добре розчинні у воді наночастинок з високою біологічною і хімічною активністю.

На малюнках представлені фотографії матеріалів після абляції їх поверхні плазмою. На Фіг.1 показана фотографія різних матеріалів (вольфрам, мідь, алюміній, тантал) після абляції поверхні плазмою. На Фіг.2, Фіг.3, Фіг.4 крупним планом показані пластини вольфраму з отворами, утвореними після абляції поверхні пластин плазмою. На Фіг.5 показані пластини міді з поглибленнями, утвореними після абляції поверхні пластин плазмою. На Фіг.6 показана крупним планом пластина алюмінію з поглибленням, утвореним після абляції поверхні пластини плазмою. На Фіг.7 показана пластина вольфраму, абляцію поверхні якої здійснювали при різній величині імпульсного електричного струму через розрядний проміжок і енергії електричного імпульсу. На Фіг.7 зліва вгорі незначна абляція при величині імпульсного електричного струму через розрядний проміжок менше 200 А і енергії електричного імпульсу менш 50Дж. На Фіг.7 справа внизу значна абляція при величині імпульсного електричного струму через розрядний проміжок більше 200А і енергії електричного імпульсу більш 50Дж.

Приклад 1. Наночастинок вольфраму одержували абляцією поверхні вольфрамових пластин шляхом дії на матеріал плазмою. Спосіб здійснювали за допомогою установки, що генерує струм плазми, утвореної в розрядному проміжку і напрямі струменя плазми на вольфрамову мішень (див. Косинов Н.В. Фракталы в плазме. Физический вакуум и природа, №5, 2002, с. 168-176.). Ге-

нерація плазми здійснювалася в розрядному проміжку при величині імпульсного електричного струму через розрядний проміжок 220А і енергії електричного імпульсу 100Дж. За рахунок плазмової абляції здійснювалось вибухоподібне диспергування вольфраму з утворенням отворів в пластині. Ділянки поверхні вольфрамових пластин в локалізованих зонах вибухоподібне руйнувалися плазмою на найдрібніші наночастинок і пару. Продукти руйнування матеріалу направляли у воду і дуже швидко охолоджували в ній. В результаті, в рідині накопичувався нанодисперсний металевий порошок вольфраму. Поверхня вольфрамових пластин після плазмової абляції мала вигляд, показаний на Фіг.2, Фіг.3, Фіг.4. Дія кожного імпульсу призводила до яскраво вираженої абляції вольфрамової пластини з утворенням отворів в ній, що демонструє високу продуктивність способу.

Приклад 2. Наночастинок міді одержували абляцією поверхні мідних пластин шляхом дії на матеріал плазмою. Спосіб здійснювали за допомогою установки, як і в Прикладі 1 [див. Косинов Н.В. Фракталы в плазме. Физический вакуум и природа, №5, 2002, с. 168-176.]. Генерація плазми здійснювалася в розрядному проміжку при величині імпульсного електричного струму через розрядний проміжок 200 А і енергії електричного імпульсу 80Дж. За рахунок плазмової абляції здійснювалось вибухоподібне диспергування матеріалу мідних пластин. Ділянки поверхні пластин в локалізованих зонах вибухоподібне руйнувалися на найдрібніші наночастинок і пару. Продукти руйнування матеріалу плазмою направляли у воду і дуже швидко охолоджували в ній. В результаті, в рідині накопичувалися наночастинок міді. Поверхня мідних пластин після плазмової абляції мала вигляд, показаний на Фіг.5. Дія кожного імпульсу призводила до яскраво вираженої абляції мідної пластини з утворенням кратерів на місці випарованого металу, що демонструє високу продуктивність способу.

Приклад 3. Наночастинок алюмінію одержували абляцією поверхні алюмінієвих пластин шляхом дії на матеріал плазмою. Спосіб здійснювали за допомогою установки, як і в Прикладі 1 [див. Косинов Н.В. Фракталы в плазме. Физический вакуум и природа, №5, 2002, с. 168-176.]. Генерація плазми здійснювалася в розрядному проміжку при величині імпульсного електричного струму через розрядний проміжок 200А і енергії електричного імпульсу 55Дж. За рахунок плазмової абляції здійснювалось вибухоподібне диспергування матеріалу алюмінієвої пластини. Поверхня алюмінієвої пластини після плазмової абляції мала вигляд, показаний на Фіг.6.

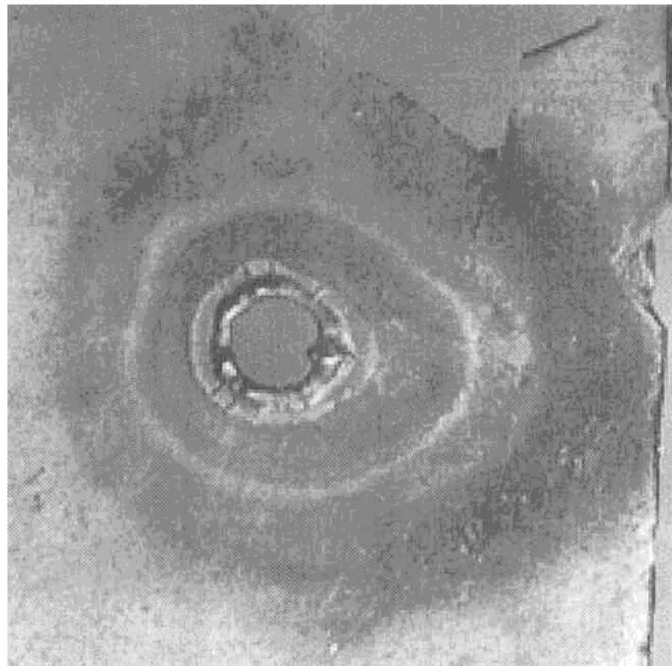
Приклад 4. Наночастинок вольфраму одержували абляцією поверхні вольфрамових пластин шляхом дії на матеріал плазмою при різній енергії плазми. Спосіб здійснювали за допомогою установки, як і в Прикладі 1 [див. Косинов Н.В. Фракталы в плазме. Физический вакуум и природа, №5, 2002, с. 168-176.]. Генерація плазми в одному випадку здійснювалася в розрядному проміжку при величині імпульсного електричного струму через розрядний проміжок 120А і енергії електричного імпульсу 10Дж. При цьому не здійснювалось дис-

пергування вольфраму (Фіг.7, зображення зліва). Після цього генерація плазми здійснювалася в розрядному проміжку при величині імпульсного електричного струму через розрядний проміжок 220А і енергії електричного імпульсу 100Дж. В

цьому випадку за рахунок плазмової абляції здійснювалось вибухоподібне диспергування вольфраму з утворенням отвору в пластині (Фіг.7, зображення справа).



Фіг. 1



Фіг. 2

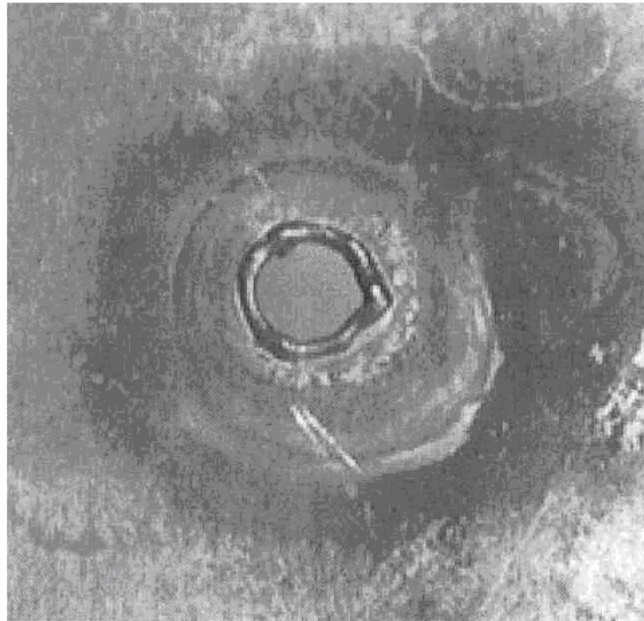


Fig. 3



Fig. 4

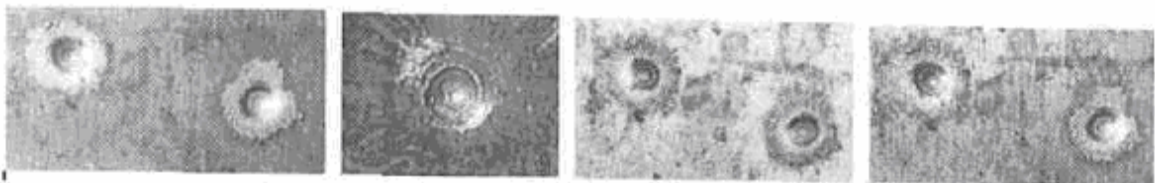
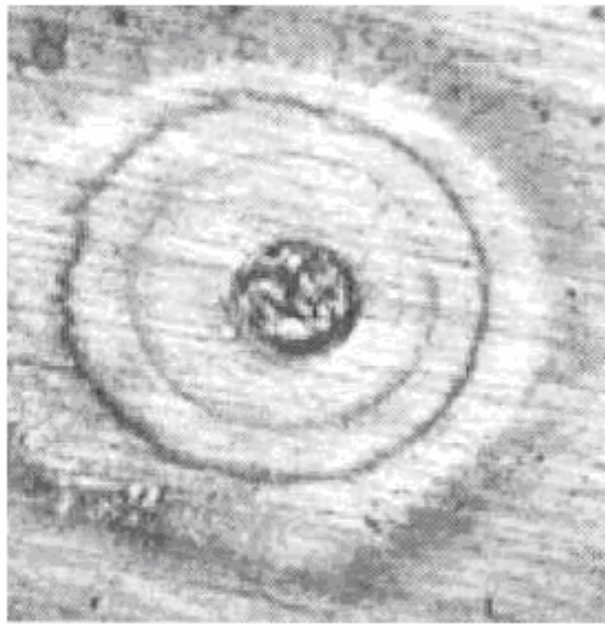
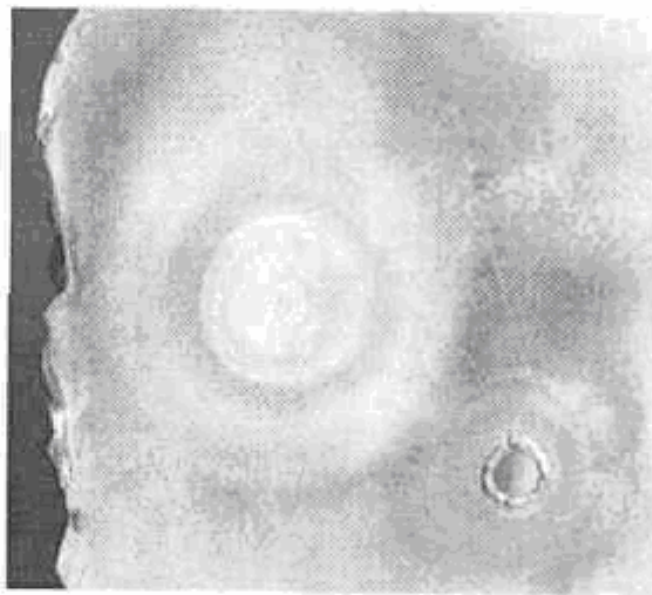


Fig. 5

**Fig. 6****Fig. 7**