

06

Получение ультрадисперсных частиц с одновременным нанесением их на подложку в импульсном газовом разряде атмосферного давления, перемещающемся по поверхности электродов в собственном магнитном поле

© В.Д. Гончаров, Д.С. Самсонов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vdgoncharov@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 15 января 2014 г)

Описан метод получения ультрадисперсных частиц с одновременным их нанесением на подложку. Метод предполагает расплавление и диспергирование металла в мощном импульсном дуговом разряде, перемещающемся по поверхности электродов в собственном магнитном поле. При этом разряд горит в воздухе или инертном газе при атмосферном или при пониженном давлении. Экспериментальная установка, реализующая данный метод, позволила получить плотность мощности на катоде 10^8 – 10^{10} W/cm², что сравнимо с соответствующими значениями, получаемыми с помощью импульсного лазерного излучения или в вакуумном дуговом разряде. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что метод позволяет получить ультрадисперсные каталитические частицы диаметром до единиц нанометров на поверхности полимерных мембран водородных топливных элементов. При этом нанесенные частицы обладают высокой адгезией к мембране.

Введение

Широкое внедрение энергоустановок на водородных топливных элементах (ВТЭ) может существенно улучшить экологическую обстановку во всем мире. Главное преимущество ВТЭ — возможность прямого преобразования энергии химических связей в электрическую — обуславливает интенсивное развитие данного направления. На сегодняшний день наиболее хорошо исследованы и широко используются ВТЭ с твердополимерной протонпроводящей мембраной (ТППЭ). Такие элементы „работают“ при температурах около 100°C. В этом диапазоне температур в качестве катализатора реакции разложения молекул кислорода и водорода на ионы может использоваться только платина: на поверхность мембраны ТППЭ наносят предварительно полученные ультрадисперсные порошки (УДП) этого металла с диаметром отдельных частиц в диапазоне 5–50 nm.

Получение и не допускающее агломерации хранение этих порошков — сложные технологические операции [1], в результате чего УДП (платиновая чернь) оказываются более чем на порядок дороже самой платины. Для обеспечения приемлемого времени наработки ВТЭ (более $3 \cdot 10^3$ h) необходимо наносить значительное количество платины (до 1 mg/cm²) с обеспечением высокой адгезии к поверхности полимерной мембраны, что также достаточно сложно. Перечисленные выше факторы обуславливают высокую себестоимость ВТЭ и делают их использование на сегодняшний день экономически неэффективным.

Во всем мире ведется поиск новых способов нанесения катализаторов, которые бы представляли собой хорошо сцепленные с поверхностью не агломерирован-

ные частицы диаметром в диапазоне 5–50 nm. На сегодняшний день ясно, что обеспечить выполнение данных требований позволит прямое нанесение катализатора на мембраны, что возможно только с использованием так называемых „диспергационных“ методов. Такие методы подразумевают получение УДП путем диспергирования расплавленного материала и создания условий для деления полученных капель за счет рэлеевской неустойчивости. Использование диспергационных методов позволяет получать из твердого металла (а не платиновой черни) очень маленькие частицы (менее 2 nm) жидкого металла. Эти частицы быстро охлаждаются (закалываются), что существенно уменьшает потребность в катализаторе (до 0.3 mg/cm² и менее) за счет его большей активности и уменьшает способность частиц к агломерации, что приводит к увеличению времени наработки ВТЭ до $5 \cdot 10^3$ – $10 \cdot 10^3$ h.

Однако для реализации всех предложенных ранее методов (импульсные лазерные системы с малой длительностью импульса [2], вакуумный дуговой разряд с интегрально холодным катодом [3,4], магнетронные распылительные системы [5]) необходимо сложное, дорогое оборудование. Себестоимость получаемых таким образом катализаторов высока, а производительность методов — низка. Описанное положение потребовало разработки новых технологических систем диспергирования материалов.

Теоретические предпосылки работы

Задача, стоявшая перед авторами — разработка системы, которая бы позволяла наносить в промышленных

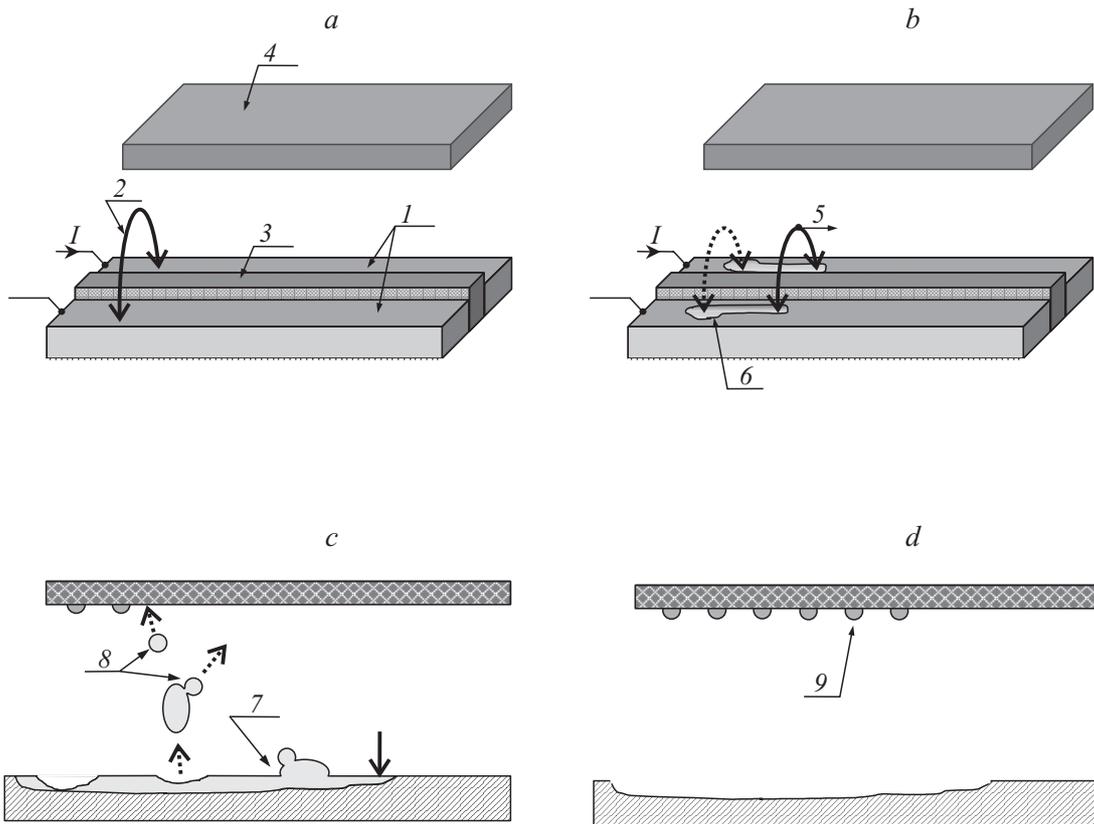


Рис. 1. Схема технологического процесса получения УДЧ с одновременным нанесением на подложку.

масштабах УДЧ-металлов на поверхности различных материалов (полимеров, керамики, стекла, металлов).

Перевод материалов в микрокапли возможен только путем воздействия на поверхность материала — мишени очень высоких плотностей мощности. То есть для диспергационных методов получения УДЧ могут быть использованы только интенсивные импульсные потоки электромагнитной энергии. Одной из систем, где возникают достаточные потоки энергии, является рельсовый плазменный ускоритель [6]. Его конструкция послужила прототипом разрабатываемой системы. На рис. 1 схематично представлены процессы, происходящие в разработанной системе.

С помощью вспомогательного источника импульсов высокого напряжения между электродами (I) создается область ионизованного газа: „зажигается“ разряд (2). За счет силы, возникающей при взаимодействии тока разряда I с магнитным полем токов, протекающих по электродам, разряд ускоренно перемещается вдоль поверхности электродов 5. Некоторая часть мощности, вкладываемой в разряд, расходуется на поддержание его теплового баланса. Основная же мощность расходуется на нагрев, оплавление и частичное испарение материалов электродов 6. Основная часть испаренного материала разлетается под небольшими углами к перпендикуляру к поверхности электродов. Поэтому эти поверхности параллельны друг другу и находятся на одном уровне напротив поверхности подложки, на которую наносится

УДЧ 4. Для того, чтобы обеспечить горение разряда с рабочей поверхности электродов, между ними помещена диэлектрическая вставка 3.

Под действием давления паров материала на поверхности расплава образуются заряженные капли 7, размер которых, как показали экспериментальные исследования, соизмерим с глубиной зоны оплавления материала. Уменьшить эту величину и, следовательно, размер отдельных капель, вырываемых с поверхности электрода, можно за счет увеличения плотности мощности воздействия на поверхность либо уменьшения времени этого воздействия. Мощность увеличивается прямо пропорционально току разряда, при этом время воздействия плазмы на единицу поверхности электродов уменьшается за счет увеличения скорости ее перемещения по электродам, так как ускоряющая сила также пропорциональна току.

Благодаря процессам, происходящим на электродах, полученные капли вещества электродов оказываются заряженными, и вследствие рэлеевской неустойчивости, разделяются на микрокапли 8. Оценить величину заряда капель, которые вырываются с поверхности электрода, а следовательно, и минимально достижимый размер микрокапель можно из следующих соображений.

Вблизи поверхности катода существует область прикатодевого падения напряжения. В случае квазистационарного дугового разряда это падение составляет около 10 В. В неравновесных условиях быстро переме-

шения катодного пятна по электроду эта величина существенно выше. Согласно экспериментальным данным, полученным авторами, она составляет 100–150 В. Линейный размер прикатодной области меньше длины свободного пробега ионов в данных условиях. В результате напряженность электрического поля вблизи поверхности катода $E_{cs} \approx 6 \cdot 10^7$ В/м [7]. Напряженность электрического поля в материале катода существенно меньше, и при оценочных расчетах заряда на поверхности катода ее можно не учитывать. Согласно третьему уравнению Максвелла, нормальная составляющая вектора электрического смещения на границе сред изменяется скачком на величину плотности заряда на этой поверхности, т. е. $\sigma = \varepsilon_0 E_{c/S} \approx 5.4 \cdot 10^{-4}$ С/м². Необходимо заметить, что приведена нижняя оценка плотности заряда. Реальная величина этой плотности будет в несколько раз больше ($\sigma \approx 3 \cdot 10^{-3}$ С/м²) из-за процессов перераспределения заряда при отрыве заряженной капли от заряженной поверхности и более высокой напряженности поля в катодном пятне.

Согласно теоретическим представлениям, подробно изложенным, например в [8], сферическая капля радиусом R становится неустойчивой, если ее заряд превышает критическую величину $Q_{cr} = 8\pi(\varepsilon_0\alpha R^3)^{1/2}$, где α — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, образующей каплю. Это условие позволяет определить зависимость минимального радиуса капли от плотности заряда на ее поверхности: $R = 4\varepsilon_0\alpha/\sigma^2$. В частности, для нашего случая полученная оценка составляет $R = 0.5 \cdot 10^{-4}$ м при температуре капли никеля в 1500°С.

Дополнительным фактором, влияющим на пространственное распределение заряда по поверхности капли, а следовательно, и на ее устойчивость, является ее расположение над заряженной поверхностью. С учетом реальной плотности заряда, неравномерности его распределения по поверхности капли и температуры материала капли существенно более высокой, чем температура плавления (при этом уменьшается поверхностное натяжение), мы вправе ожидать в предлагаемой системе деления капель до величин меньше 1 мкм ($0.25 \cdot 10^{-6}$ м). Данная величина достижима без дополнительных мер, которые могут увеличить заряд капли, а следовательно, уменьшить радиус ее устойчивого состояния.

Взаимодействие заряженной капли с электрическим полем электродов и разность давлений в разных областях системы заставляют капли двигаться преимущественно в направлении, перпендикулярном поверхности электродов со скоростью более 5 м/с. За время пребывания капля в зоне разряда около 0.5 мс капли успевают несколько раз разделиться на микрокапли. Микрокапли, покинувшие зону разряда, быстро остывают, т. е. „закачиваются“ за счет взаимодействия с окружающей газовой средой, и уже в твердом состоянии продолжают движение к поверхности подложки. Приобретенная ими кинетическая энергия обеспечивает высокую адгезию к подложке, при этом малый размер и относительно

невысокая температура не позволяют им повредить материал полимера 9.

Для уменьшения радиуса отдельных частиц и увеличения производительности системы необходимо увеличить ток разряда до десятков или сотен килоампер при напряжениях на разряде в сотни вольт. Мощности, выделяющиеся в разряде, при этом составляют от десятков мегаватт до гигаватта (10^7 – 10^9 Вт). Получение подобного уровня мощности возможно только за счет предварительного запасания энергии в накопителе (при указанных уровнях мощности — обычно емкостных). При разряде такого накопителя возникают мощные, достаточно короткие импульсы тока сложной формы.

Описание экспериментальной установки

Решение теоретических и технических проблем позволило авторам предложить новый способ диспергирования металла в мощном импульсном дуговом разряде, перемещающемся по поверхности электродов в собственном магнитном поле, и создать экспериментальную установку для его осуществления.

Главным элементом экспериментальной установки является технологическое устройство с разрядными электродами и креплением обрабатываемых образцов.

Для запасания энергии в установке использована емкостная батарея, состоящая из 10 конденсаторов типа К41И-7, и подключенная к электродам отрезком коаксиального кабеля типа РК-50-9-11 длиной 45 см. Заряд батареи до требуемого напряжения (2–4 кВ) осуществлялся с помощью разработанной системы: симисторного регулятора с системой автоматического управления, повышающего трансформатора с выпрямителем и фильтром.

Экспериментальная установка снабжена измерительной системой, позволяющей контролировать режимы работы путем измерения динамики напряжения и тока разрядного импульса. Типичная кривая изменения напряжения на электродах приведена на рис. 2. На рисунке отмечены моменты времени, соответствующие основным

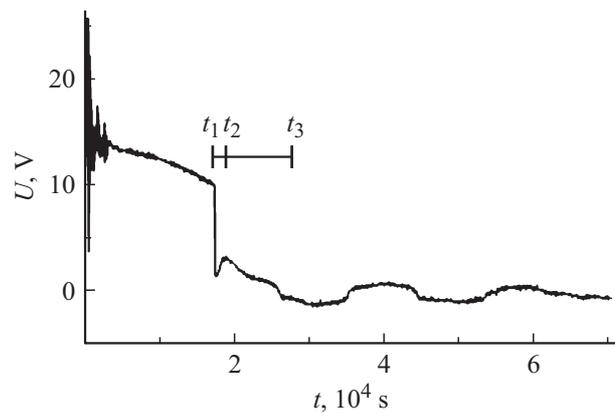


Рис. 2.

t_p, s	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
$\Delta_{\text{eff}}, \text{ mm}$ (для меди)	0.28	0.37	0.64	1.5
$R_p, \text{ Ohm}$	$7.50 \cdot 10^{-3}$	$5.72 \cdot 10^{-3}$	$3.40 \cdot 10^{-3}$	$2.17 \cdot 10^{-3}$

событиям: t_0 — включение системы инициации, t_1 — формирование газоразрядного промежутка, t_2 — начало протекания основного тока разряда, t_3 — изменение полярности электродов.

Разряд в созданной установке инициировался путем предварительной ионизации импульсами напряжения амплитудой 20 kV, полученными с помощью специально разработанного источника. При этом пробой осуществлялся между основными и расположенными в непосредственной близости от них (1–3 mm) вспомогательными электродами. Энергия, вкладываемая в эти области, приводит к локальному повышению температуры атмосферы и ее проводимости, расширению этих областей и в конечном итоге пробой между основными электродами.

Оценить плотность мощности, вкладываемой в единицу поверхности электродов, можно по значению запасенной в конденсаторной батарее энергии, времени разряда и площади оплавления на электродах. В прикатодных областях дугового разряда, согласно сделанным оценкам, выделяется не менее 35% вкладываемой в разряд энергии. При этом созданная установка позволяет получить плотность мощности на катоде $10^8 - 10^{10} \text{ W/cm}^2$, что сравнимо со значениями, получаемыми с помощью импульсного лазерного излучения или в вакуумном дуговом разряде.

Некоторые вопросы создания экспериментальной установки

При проектировании и создании экспериментального образца установки авторы столкнулись с необходимостью решения нескольких комплексных теоретических и прикладных задач. Одной из наиболее сложных среди этих задач является согласование емкостного накопителя с нагрузкой.

Правильный выбор параметров системы согласования позволяет оптимальным образом распределить энергию разряда во времени. Решение этой задачи возможно только с использованием численного моделирования на математической модели, поскольку электромагнитные параметры нагрузки и токоподводов существенно изменяются в зависимости от динамики протекающих электромагнитных процессов. Сами эти параметры очень сложно измерить экспериментально, а теоретические основы их расчета на сегодняшний день не разработаны.

В первую очередь с неопределенностью значений электромагнитных параметров приходится столкнуться при расчете активных сопротивлений и индуктивностей элементов. Поскольку известный математический

аппарат позволяет рассчитывать эти параметры только при протекании постоянного тока или синусоидальных сигналов, потребовалась разработка нового подхода, позволяющего рассчитывать параметры элементов при протекании импульсов тока сложной формы.

Указанный подход основан на представлении сложного импульса тока в виде суммы гармонических составляющих, каждая из которых „проникает“ в материал на определенное расстояние, характеризующееся так называемой глубиной проникновения — расстоянием от поверхности, на котором напряженность магнитного поля уменьшается в e раз. Зная распределение напряженности магнитного поля для каждой гармоники, можно определить расстояние от поверхности, на котором действующее значение реальной напряженности магнитного поля, а также однозначно связанная с ней плотность тока проводимости уменьшаются в e раз. Эту глубину по аналогии с понятием для синусоидальных токов можно назвать эффективной глубиной проникновения тока для сигнала сложной формы Δ_{eff} .

В таблице приведены результаты расчета эффективной глубины проникновения прямоугольного импульса в медь и сопротивлений реально используемой системы согласования R_p , полученные в разные моменты времени t_p при помощи описанного подхода. Для сравнения сопротивление этой же системы на постоянном токе $R_{DC} = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}$, а при синусоидальном сигнале с периодом, равным длительности импульса $R_{AC} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}$. Сравнение полученных результатов свидетельствует о том, что сопротивление системы согласования изменяется за время импульса более чем в 3 раза и существенно отличается от значений, рассчитанных на постоянном токе и при синусоидальном сигнале.

Представленный выше метод лег в основу программного комплекса, позволяющего определить изменение сопротивления проводников во времени при изменении формы протекающего по нему тока. С помощью данного комплекса в дальнейшем определялись сопротивления элементов разрабатываемой технологической системы. Математические основы описанного выше подхода подробнее представлены в работе [9].

Вторая задача связана с необходимостью измерения импульсов тока с высокой амплитудой и малой длительностью. При ее решении была предложена, разработана и создана измерительная система. Созданная система позволяет измерять динамику изменения напряжения (до 5 kV) и обеспечивает с помощью созданной конструкции пояса Роговского бесконтактное измерение импульсного тока (до 50 kA) и восстанавливает реаль-

ную форму сигнала по данным, полученным с помощью системы „пояс Роговского-измерительный тракт-осциллограф“.

Для решения данной задачи были измерены частотные характеристики отдельных элементов системы и всего измерительного тракта, определена передаточная функция системы, разработаны алгоритмы, позволяющие заменить изменяющийся во времени сигнал его спектром, оценить ширину спектра измеряемой функции, перемножить этот спектр с обратной частотной характеристикой системы, тем самым восстановив спектр и затем реальную форму измеряемого сигнала. С учетом полученной формы импульса скорректировать параметры частотной характеристики и с использованием вышеописанного алгоритма уточнить реальную форму сигнала. Используемый алгоритм математической обработки информации в отличие от существующих ныне образцов подобного оборудования позволяет восстановить реальный токовый сигнал в частотном диапазоне вплоть до 5–10 МГц (частотный диапазон существующих систем ограничен 100 кГц).

Обсуждение результатов

О правильности предварительных теоретических оценок свидетельствуют результаты измерений размеров частиц, нанесенных на поверхность стальной подложки, при разном ее расстоянии от поверхности диспергируемого электрода. Режимы нанесения контролировались с помощью разработанной измерительной системы, и в обоих случаях были одинаковы. В этих экспериментах использовались: конденсаторная батарея емкостью $3 \cdot 10^4$ Ф с начальным напряжением 2.5 кВ, расстояние между электродами составляло 2 мм. Использовались электроды из немагнитной стали с поперечным сечением 1×1 см² и длиной 10 см.

В качестве материала подложки была выбрана полированная стальная пластина, так как на близком расстоянии от электродов частицы имеют температуру, достаточную для разрушения поверхности полимеров и стекла.

Анализ размеров получаемых частиц выполнялся с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) серии NTegra.

На рис. 3 приведены результаты АСМ-диагностики покрытия, полученного на расстоянии 2 см от поверхности электрода. Хорошо видно, что на поверхности присутствуют частицы, размеры которых лежат в двух диапазонах: 0.3–0.6 мкм 1, 2 и менее 0.1 мкм 3. При этом практически все крупные частицы имеют неправильную форму: некоторые из них „застыли“ в момент деления 2, а другие уже разделились, образовав скопления более мелких.

На рис. 4 приведены результаты, полученные на расстоянии 5 см от поверхности электрода. На этом расстоянии уже отсутствуют не только крупные, но и

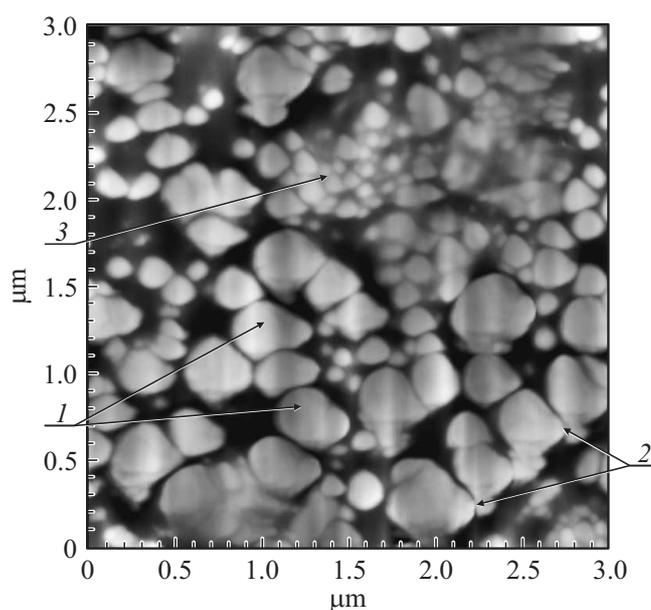


Рис. 3.

относительно мелкие частицы с рис. 3. На этом расстоянии диспергирование привело к тому, что типичный размер частиц составляет несколько нанометров, а их температура относительно невелика, о чем свидетельствует практически сферическая форма частиц.

Серии экспериментов по нанесению УДЧ-никеля на поверхность различных полимеров свидетельствуют о хорошей адгезии частиц к поверхности всех исследованных материалов [10]. При этом расположение образцов на расстоянии 5 см от поверхности не приводит к разрушению полимерных пленок толщиной более 10 мкм.

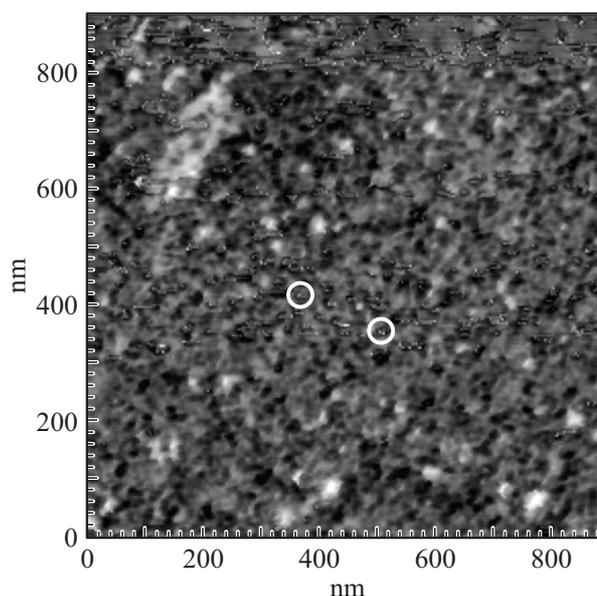


Рис. 4.

Приведенные результаты защищены патентом РФ на изобретение [11]. Дальнейшее развитие предложенной технологии предполагается по следующим направлениям.

1. Нанесение каталитических слоев на поверхности мембран ВТЭ.
2. Создание систем каталитической очистки газов.
3. Создание систем хранения водорода на наноструктурированных твердых носителях [12].

Работы проводились на базе лаборатории „Импульсные электротехнологии“ СПбГЭТУ при поддержке группы доцента кафедры микро- и нанoeлектроники И.Е. Кононовой.

Некоторые результаты были получены при поддержке гранта РФФИ 09-08-00964-а и НОЦ „Механика импульсных процессов в газах и плазме“ на базе Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

Список литературы

- [1] Мошников В.А., Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2009. 80 с.
- [2] Забродский А.Г. // УФН. 2006. Т. 174. № 4. С. 444–449.
- [3] Патент РФ № 2380195. Способ получения осажденных на носителе наночастиц металла или полупроводника, НИИ ЭФА им. Д.В. Ефремова, 2008.
- [4] Барченко В.Т., Гончаров В.Д., Лисенков А.А. // Вакуумная техника и технология. 2009. Т. 19. № 3.
- [5] Белоус А.Л., Гончаров В.Д., Фискин Е.М. // Вакуумная техника и технология. 2002. Т. 12. № 1. С. 51–54.
- [6] Жуков Б.Г., Резников Б.И., Куракин Р.О., Розов С.И. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 7. С. 43–49.
- [7] Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 536 с.
- [8] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред, М.: Гостехиздат, 1957.
- [9] Гончаров В.Д., Самсонов Д.С. // Известия СПбГЭТУ „ЛЭТИ“. 2010. № 4. С. 28–32.
- [10] Гончаров В.Д., Самсонов Д.С., Фискин Е.М., Грачева И.Е., Мошников В.А. // Известия СПбГЭТУ „ЛЭТИ“. 2011. № 9. С. 81–89.
- [11] Патент РФ № 2471884. Способ обработки поверхности материалов и устройство для его осуществления. Гончаров В.Д., Самсонов Д.С., Фискин Е.М., 2013.
- [12] Гончаров В.Д., Данилевич Я.Б., Жабров В.А., Мионов Б.Н., Цветкова И.Н., Хамова Т.В., Шилова О.А. // ФХС. 2009. Т. 35. С. 650–666.