

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА ВИНАХІД

№ 127145

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КОЛОЇДНОГО РОЗЧИНУ
НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ МІДІ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі України винаходів 17.05.2023.

Директор
Державної організації «Український
національний офіс інтелектуальної
власності та інновацій»

 О.П. Орлюк





УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127145** (13) **C2**(51) МПК (2023.01)
B82Y 40/00
B22F 9/14 (2006.01)
C01G 3/02 (2006.01)НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2019 06130	(72) винахідник(и): Шуаїбов Олександр Камілович (UA), Миня Олександр Йосипович (UA), Гомокі Золтан Тиберійович (UA), Шевера Ігор Васильович (UA), Данило Владислав Валерійович (UA)
(22) Дата подання заявки: 03.06.2019	(73) Володілець (володілці): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 18.05.2023	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Synthesis of nanoparticles using a pulsed electrical discharge in a liquid / V.S. Burakov, N.A. Savastenko, N.V. Tarasenko, E.A. Nevar // J. Appl. Spectr. - 2008. - Vol. 75, No. 1. - P. 114-124 UA 118235 C2, 10.121.2018 UA 107438 U, 10.06.2016 UA 111119 C2, 25.03.2016 RU 2526552 C1, 27.08.2014 RU 2236074 C2, 10.09.2004 WO 2008021256 A2, 21.02.2008 Высоковольтный импульсный разряд, распространяющийся над поверхностью воды / Д.Н. Ваулин, А.П. Ершов, С.А. Каменщиков, В.В. Черняков // Теплофизика высоких температур. - 2011. - Т. 49, № 3. - С. 365-372
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.10.2019, Бюл.№ 20	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 17.05.2023, Бюл.№ 20	

UA 127145 C2

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КОЛОЇДНОГО РОЗЧИНУ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ МІДІ**(57) Реферат:**

Винахід належить до фізики низькотемпературної плазми й нанотехнологій.
Спосіб одержання колоїдного розчину наночастинок оксиду міді, що включає подання імпульсів високої напруги на металеві леза. Використовують біполярний наносекундний розряд між двома паралельними металевими лезами, які розміщують над поверхнею електроліту в повітрі, одержують з кожного леза листову нерівноважну плазму повітря, збагачену парами води, яка випромінює в ультрафіолетовій ділянці спектра і є джерелом радикалів гідроксилу, атомів кисню та водню, під дією яких розчин мідного купоросу синього кольору трансформують в колоїдний розчин наночастинок оксиду міді зеленого кольору.
Винахід забезпечує стимулювання утворення наночастинок оксиду міді при високій однорідності листової плазми.

Винахід належить до фізики низькотемпературної плазми та може застосовуватись в плазмохімічних реакторах з очищення води від різних домішок, фотохімії, мікробіології і синтезу колоїдних розчинів наночастинок на основі оксидів металів.

5 Відомим є спосіб запалювання наносекундного розряду в повітрі між металевим анодом на основі 230 голок із платинородієвих дротин і поверхнею води. При додатній зарядній напрузі робочого конденсатора високовольтного модулятора - 16 кВ, міжелектродній віддалі 4 мм, частоті 510 Гц цей пристрій на 10-20 % переважає ефективність прямого озонування при
10 очистці води від фенолу і гептану [1].

Основним недоліком цього способу запалювання розряду з водяним катодом у повітрі є
15 неоднорідність розряду між кінчиками голок і поверхнею води, використання для живлення імпульсів лише однієї полярності, технологічна складність виготовлення та висока вартість анода на основі великої кількості дротин з однаковими радіусами заокруглення робочих торцевих поверхонь. Використання в модуляторі високовольтних імпульсів газового розрядника не дозволяє одержати високий ресурс роботи пристрою при частотах слідування імпульсів в
20 сотні герц.

Найбільш близьким за технічною суттю та ефектом, який досягається, є спосіб запалювання
поверхневого розряду над водою [2]. На високовольтний загострений електрод подавався високовольтний імпульс напруги від'ємної полярності, а плоский заземлений електрод із металу
20 був розміщений безпосередньо в рідині біля протилежного кінця відкритої розрядної кювети. Імпульс напруги мав амплітуду 5-20 кВ із тривалістю в межах 5-1000 мкс. Віддаль між електродами була в діапазоні 2-20 см, а віддаль катода до поверхні води знаходилась в діапазоні 0,1-1 см. Розрядний канал був шириною 0,3-0,5 см і мав характерну Г-подібну форму. Основна частина розрядного каналу була паралельна поверхні води. Вона розміщена від
25 поверхні води на віддалі в десятки частки міліметра.

Основним недоліком такого способу запалювання розряду над поверхнею рідини є мала
ширина приповерхневої плазми, що не дозволяє перекривати плазмою ділянки поверхні неметалевих рідин значної площі. Використання металевих катодів із вістрям приводить до їх
30 значної ерозії, коли імпульси струму мають значну тривалість (десятки мкс - 1 мс), що є причиною швидкого зменшення ресурсу роботи розрядного пристрою.

Задача винаходу полягає у вдосконаленні способу одержання колоїдного розчину
наночастинок оксидів міді, що дозволяє одержувати однорідний розряд у вологому повітрі над
поверхнею електроліту тиску з досить великою площею, який є джерелом радикалів гідроксилу,
атомів водню і кисню та потужного ультрафіолетового випромінювання, що важливо для його
35 використання при синтезі оксидів наноструктур перехідних металів (мідь, цинк, залізо тощо), при використанні розчинів відповідних солей у дистильованій воді. Це дозволяє одержувати, наприклад, замість розчину мідного купоросу синього кольору колоїдний розчин наноструктур оксидів міді зеленого кольору. Зелений колір розчину після обробки його поверхні розрядом
40 відповідає максимуму плазмонного резонансу наноструктур оксидів міді. Під дією потужного ультрафіолетового випромінювання розряду і електронів плазми утворюються радикали гідроксилу, які, проникаючи в розчин, стимулюють утворення наноструктур оксидів перехідних металів з катіонів металів відповідної солі та атомів кисню, які генеруються в розчинах при
гомолізі молекул води.

Поставлена задача вирішується таким чином, що запропоновано спосіб одержання
45 колоїдного розчину наночастинок оксидів міді, що включає подання імпульсів високої напруги на металеві леза, в якому згідно з винаходом, використовують біполярний наносекундний розряд між двома паралельними металевими лезами, які розміщують над поверхнею електроліту в повітрі, одержують з кожного леза листову нерівноважну плазму повітря, збагачену парами води, яка випромінює в ультрафіолетовій ділянці спектра і є джерелом радикалів гідроксилу,
50 атомів кисню та водню, під дією яких розчин мідного купоросу синього кольору трансформують в колоїдний розчин наночастинок оксиду міді зеленого кольору.

У найприйнятливішому прикладі реалізації способу в системі живлення наносекундного
сильнострумового розряду використовують імпульсний водневий тиратрон.

Під дією чинників плазми розчини солей перехідних металів трансформуються в колоїдний
розчин оксидів відповідних наноструктур, наприклад розчин мідного купоросу синього кольору
55 трансформуються в колоїдний розчин наночастинок оксиду міді зеленого кольору.

Неочікуваною перевагою використання двох металевих лез є ефект коронного розряду, який
полягає в підсиленні напруженості електричного поля в околі кінчиків металевих лез, що
приводить до високої однорідності листової плазми.

60 Перевагами даного способу запалювання просторово-однорідного наносекундного розряду в повітрі є висока площа поверхні електролітів, які піддаються обробці, висока однорідність

розряду при тисках повітря менших за 150 мм рт. ст., низька вартість металевих лез і простота їх виготовлення, а також високий ресурс роботи розрядного реактора при частотах слідування імпульсів до 1 кГц.

Спосіб реалізується таким чином:

5 Для збудження наносекундного розряду у повітрі при тисках 50-760 мм рт. ст. в системі електродів "металеве лезо-поверхня електроліту-металеве лезо" застосовувався генератор біполярних наносекундних імпульсів високої напруги з резонансною перезарядкою накопичувального малоіндуктивного конденсатора ємністю 1540 пФ. Тривалість імпульсів напруги складала 50-100 нс, а їх амплітуда досягала 120-40 кВ. Комутатором в модуляторі 10 служив водневий імпульсний тиратрон ТГІІ-1000-25. Імпульси напруги з модулятора підсилювались в чотири рази за допомогою імпульсного кабельного трансформатора.

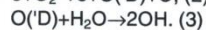
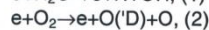
Реєстрація світлин розряду здійснювалась за допомогою цифрового фотоапарата. Спектри випромінювання розряду реєструвались за допомогою монохроматора МДР-2 і фотопомножувача "ФЕУ-106". Спектрофотометр попередньо калібрувався за випромінюванням 15 дейтерієвої і "банд" ламп, що дозволяло в спектральній області 200-650 нм реєструвати відносні інтенсивності окремих спектральних ліній чи молекулярних смуг.

На Фіг. 1 наведена схема імпульсного газорозрядного пристрою, який складається з: 1 - розрядної камери, виготовленої з суцільного оргскла, 2 - кювети з електролітом (діаметр 120 мм, висота 16 мм), 3 - платформи з системою електродів "лезо-електроліт-лезо", 4 - нижнього 20 металевого електрода, 5 - системи регулювання висоти електродів над поверхнею електроліту (h 0-15 мм), 6 - система регулювання відстані між лезами (L 40-80 мм), 7 - системи відкачки повітря, наповнення рідиною кювети, регулювання електродної системи за висотою, 8 - кварцове вікно для реєстрації спектрів випромінювання плазми з розрядного проміжку, 9 - скляне вікно для візуального, фото-, відеоспостереження, 10 - вікно для юстування та доступу 25 до системи регулювання відстані між лезами. U₁, U₂ - виводи для підключення наносекундного високовольтного біполярного блока живлення.

На Фіг. 2 зображено світліну з розрядом над поверхнею розчину при тиску повітря 1 атм., з якої випливає, що розряд над поверхнею є просторово-однорідним і при порівняно високому тиску повітря.

30 Імпульсний газорозрядний пристрій із розрядом над поверхнею електроліту працює наступним чином. При поданні на електроди пристрою наносекундних імпульсів напруги амплітудою ±(20-40) кВ, між кінчиками лез і на поверхні електроліту запалювався поперечений наносекундний розряд над поверхнею електроліту у формі прямокутника з досить однорідних 35 стримерних каналів при тиску повітря, рівному або меншому 150 мм рт. ст. (Фіг. 3). Віддаль між металевими лезами знаходилась із діапазоні 3-12 мм. Віддаль від кінця металевих лез до поверхні електроліту складала 3 мм.

При сильнострумовому наносекундному розряді над поверхнею розчинів солей перехідних металів у дистильованій воді та у вологому повітрі утворюються хімічно активні частки, які мають значний потенціал до окислення. До таких часток належать радикали гідроксилу (ОН), 40 атоми водню (H) та кисню (O). Ці радикали утворюються в плазмі на основі вологого повітря в наступних реакціях:



45 Частина радикалів ОН та О проникає в розчин і при взаємодії з атомами металу утворює молекули оксиду металу. Об'єднання окремих молекул оксидів металу між собою в процесах нуклеації приводить до утворення наноструктур на основі оксидів перехідних металів міді різних розмірів, які надходять в розчин. З часом найбільші наночастинки оксидів металу (діаметром 50 більше за 1 мкм) випадають в осад у вигляді твердотільної дрібнодисперсної фракції, а наночастинки оксидів перехідних металів діаметром 10-50 нм залишаються в складі колоїдного розчину. Після випаровування води і фільтрування твердих мікрочастинок великого діаметра, 50 можливе одержання дрібнодисперсного твердого нанопорошку оксидів перехідних металів в макроскопічній кількості.

Дослідження наносекундного розряду в системі "металеве лезо-поверхня електроліту-металеве лезо" проводилось із використанням розчинів солі мідного купоросу (CuSO₄) в дистильованій воді при вмісті солі діапазоні 1-5 %. На Фіг. 4 представлені часові залежності 55 потужності, напруги і сили струму наносекундного розряду над поверхнею електроліту при тиску повітря 50 мм рт. ст. Вони показали трикратне зростання імпульсного енергетичного внеску в плазму у порівнянні з розрядом над поверхнею чистої дистильованої води. Імпульс струму мав 60 амплітуду до 150 А із тривалістю 70 нс. Він формувався в результаті пробою розрядного

проміжку під дією імпульсів напруги амплітудою 20 кВ і тривалістю близько 25 нс. Пікове значення імпульсної електричної потужності складало близько 3 МВт.

На Фіг. 5 зображено спектр випромінювання плазми розряду в системі "металеве лезо-поверхня електроліту-металеве лезо" для 5 % розчину мідного купоросу в дистильованій воді при тиску повітря 50 мм рт. ст. в розрядній камері і частоті слідування імпульсів напруги 100 Гц.

Найбільш інтенсивними були спектральні смуги другої позитивної системи молекули азоту, випромінювання яких сконцентровано в спектральному діапазоні 300-400 нм. Спостерігались також малоінтенсивні смуги радикалів оксиду азоту в спектральному діапазоні 200-300 нм. З продуктів деструкції солі мідного купоросу в спектрі випромінювання плазми спостерігались окремі спектральні лінії атомів міді та сірки, що вказує на досить ефективне випаровування електроліту і внесення окремих фрагментів розчиненої солі в плазму розряду. Результати детальної ідентифікації спектральних ліній та смуг, які випромінювала плазма наносекундного розряду на поверхню електроліту, наведені в таблиці.

Таблиця

Результати ідентифікації об'єктів випромінювання плазми розряду над поверхнею 5 % водного розчину мідного купоросу при тиску повітря 50 мм рт. ст. $3d^9(^2D)4s4p(^3P^o)^4D^o_{7/2}$

λ, нм	Об'єкт	E _n , eV	E _v , eV	Нижній терм	Верхній терм
249,215	Cu I	0	4,97322	$3d^{10}4s^2S_{1/2}$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P)^4P_{3/2}$
319,41	Cu I	1,642133	5,52246	$3d^94s^2D_{3/2}$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^o)^4D_{3/2}$
353,038	Cu I	1,642133	5,15286	$3d^94s^2D_{3/2}$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^o)^4F_{5/2}$
405,112	Cu I	5,724385	8,7842	$3d^9(^2D)4s4p(^3P)^4D_{3/2}$	$3d^94s(^3D)4d2P_{3/2}$
525,20	Cu I	5,52246	7,88305	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^o)^4D_{3/2}$	$3d^94s(^3D)5s^4D_{3/2}$
529,25	Cu I	5,394745	7,73659	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^o)^4D_{7/2}$	$3d^94s(^3D)5s^4D_{7/2}$

Після роботи розрядної комірки упродовж 2-3 годин при частоті 100-150 Гц електроліт змінював колір із синього на зелений, що свідчило про повне перетворення катіонів міді і аніонів (SO₄) у водяному розчині в колоїдний розчин на основі наночастинок оксиду міді. На Фіг. 6 представлено зміну кольору електроліту із синього на зелений. Зелений колір розчину відповідає максимуму випромінювання плазмонного резонансу наночастинок оксиду міді.

Спосіб одержання колоїдного розчину наночастинок оксиду міді може використовуватись для інактивації і деструкції шкідливих бактеріальних плівок на поверхні різних біологічних і медичних розчинів та синтезу колоїдних розчинів наноструктур на основі оксидів перехідних металів (міді, цинку, заліза) та одержання твердих дрібнодисперсних порошків оксиду міді в макроскопічній кількості.

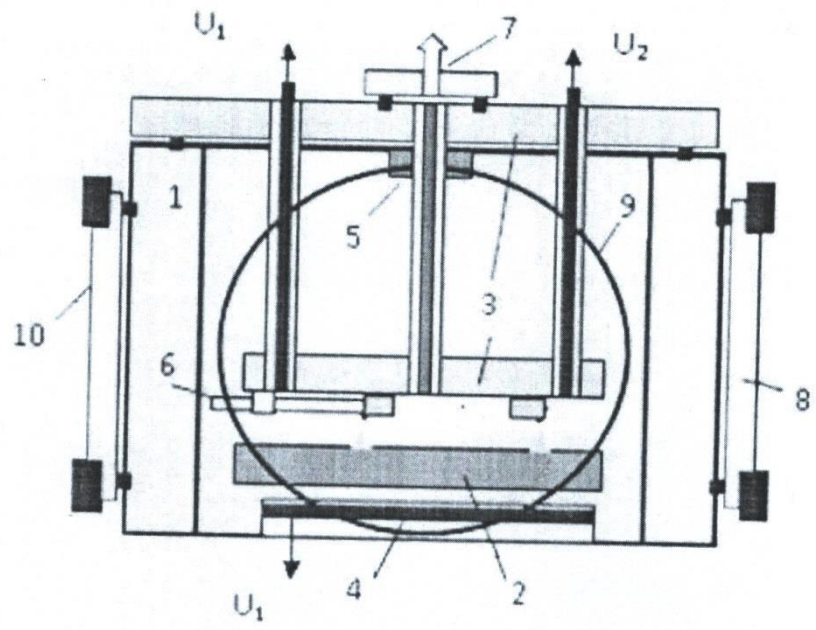
Джерела інформації:

1. Белинский В.В., Божко И.В., Чарный Д.В. Импульсный коронный разряд на поверхность электропроводящей жидкости и его использование для обработки воды / В.В. Белинский, И.В. Божко, Д.В. Чарный // Технічна електродинаміка. - 2010. - № 3. - С. 21-27. - Аналог.

2. Высоковольтный импульсный разряд, распространяющийся над поверхностью воды / Д.Н. Ваулин, А.П. Ершов, С.А. Каменщиков, В.В. Черников // Теплофизика высоких температур. - 2011. - Т. 49, № 3. - С. 365-372. - Наиболее близкий аналог.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- Спосіб одержання колоїдного розчину наночастинок оксиду міді, що включає подання імпульсів високої напруги на металеві леза, який відрізняється тим, що використовують біполярний наносекундний розряд між двома паралельними металевими лезами, які розміщують над поверхнею електроліту в повітрі, одержують з кожного леза листову нерівноважну плазму повітря, збагачену парами води, яка випромінює в ультрафіолетовій ділянці спектра і є джерелом радикалів гідроксилу, атомів кисню та водню, під дією яких розчин мідного купоросу синього кольору трансформують в колоїдний розчин наночастинок оксиду міді зеленого кольору.
- Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що в системі живлення розряду використовують імпульсний водневий тиратрон.



Фиг. 1

UA 127145 C2

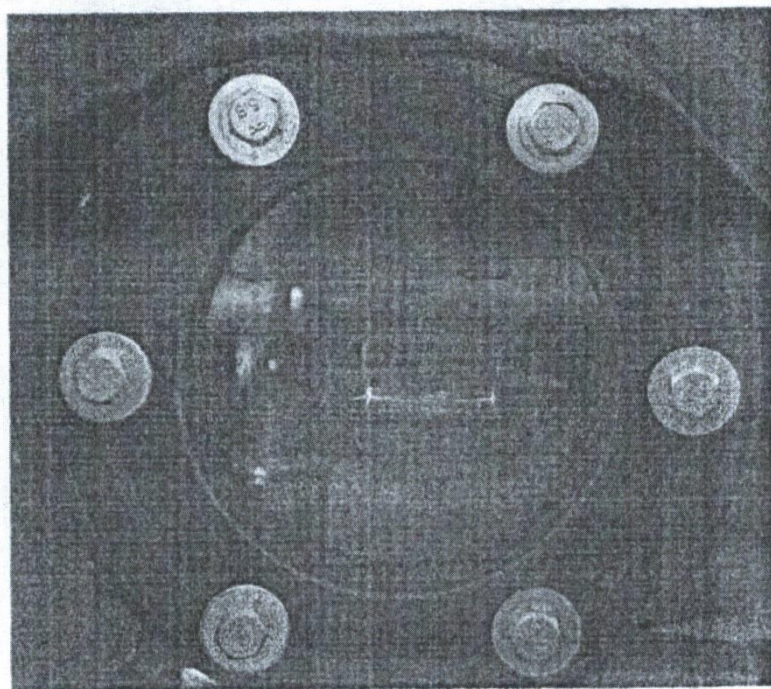
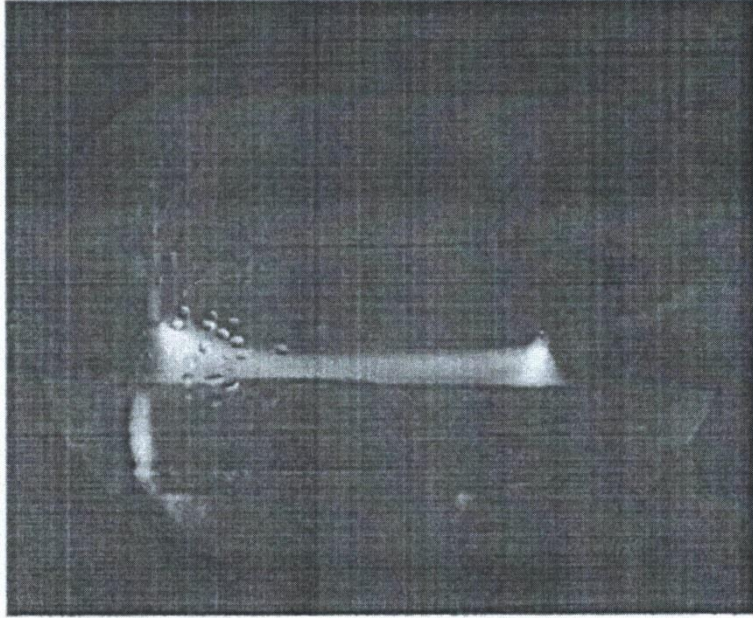


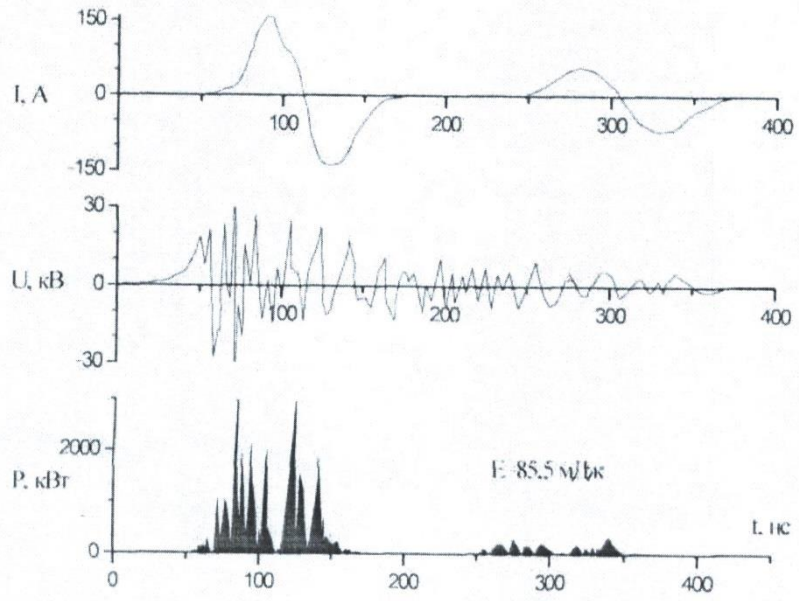
Fig. 2

UA 127145 C2



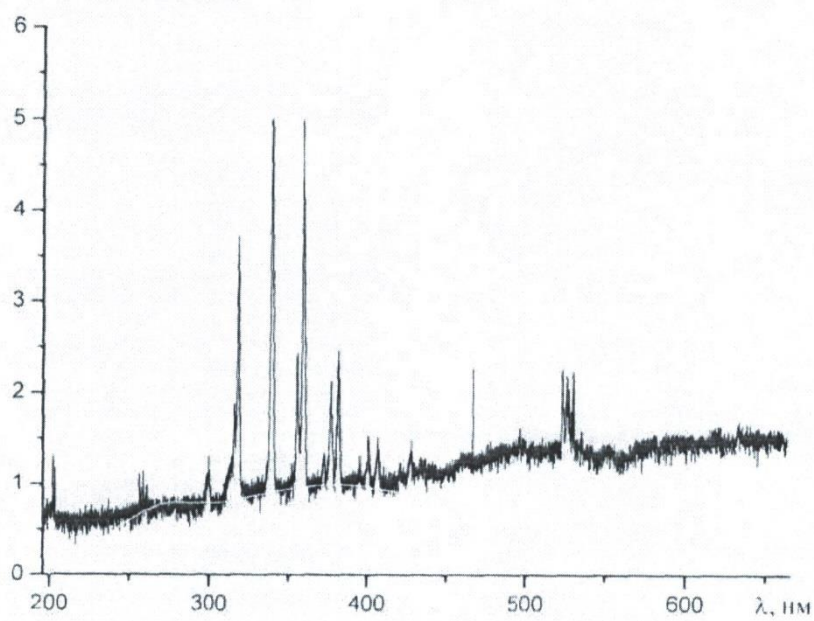
Фиг. 3

UA 127145 C2

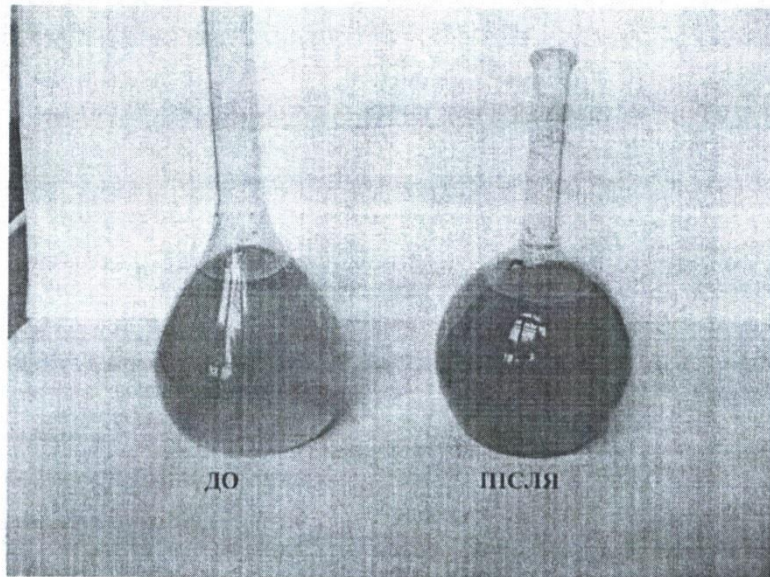


Φιγ. 4

UA 127145 C2



Фиг. 5



Фіг. 6