



(51) МПК
B01J 19/12 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016103172, 02.02.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 02.02.2016

Дата регистрации:
 28.03.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.02.2016

(45) Опубликовано: 28.03.2017 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49, ИМЕТ
 РАН

(72) Автор(ы):

Алексеев Николай Васильевич (RU),
 Самохин Андрей Владимирович (RU),
 Цветков Юрий Владимирович (RU),
 Водопьянов Александр Валентинович (RU),
 Глявин Михаил Юрьевич (RU),
 Мансфельд Дмитрий Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт металлургии и
 материаловедения им. А.А. Байкова
 Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
 (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2067077 C1, 27.09.1996. RU
 2252817 C1, 27.05.2005. RU 2455061 C2,
 10.07.2012. RU 2532749 C9, 10.01.2015. US
 6746510 B2, 08.06.2004. WO 2004070067 A2,
 19.08.2004.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ
 НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для получения наноразмерных порошков элементов и их неорганических соединений методом «испарения - конденсации» в потоке газа. Перерабатываемый материал подают в виде грубодисперсного порошка с размером частиц не менее 1 мкм. Для его испарения используют поток энергии СВЧ электромагнитного излучения с частотой в диапазоне 20-1200 ГГц, сфокусированный до размера длины волны используемого излучения. Газодисперсный поток с образовавшимися в результате конденсации паров перерабатываемого материала наноразмерными частицами охлаждают в

теплообменнике и фильтруют для выделения частиц. Устройство для получения наноразмерных порошков элементов и их неорганических соединений содержит источник высококонцентрированного потока энергии, узел испарения - конденсации, теплообменник для охлаждения газодисперсного потока и фильтр для выделения наноразмерного порошка. Устройство включает гиротрон как источник энергии и квазиоптическое устройство фокусирования СВЧ-излучения. Изобретение позволяет повысить производительность процесса получения наноразмерных порошков, исключив радиационную опасность. 2 н.п. ф-лы, 1 ил., 4 пр.

RU 2 614 714 C1

RU 2 614 714 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 19/12 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016103172, 02.02.2016**(24) Effective date for property rights:
02.02.2016Registration date:
28.03.2017

Priority:

(22) Date of filing: **02.02.2016**(45) Date of publication: **28.03.2017** Bull. № 10

Mail address:

119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, IMET RAN

(72) Inventor(s):

**Alekseev Nikolaj Vasilevich (RU),
Samokhin Andrej Vladimirovich (RU),
Tsvetkov Yuriy Vladimirovich (RU),
Vodopyanov Aleksandr Valentinovich (RU),
Glyavin Mikhail Yurevich (RU),
Mansfeld Dmitriy Anatolevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i
materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj
akademii nauk (IMET RAN) (RU)**

(54) **PRODUCTION METHOD OF ELEMENTS NANOSIZED POWDERS AND ITS INORGANIC COMPOUNDS AND DEVICE FOR ITS IMPLEMENTATION**

(57) Abstract:

FIELD: nanotechnology.

SUBSTANCE: processing material is supplied in the form of the coarse powder, having a particle size of not less than 1 mm. For its evaporation the electromagnetic radiation microwave power flow is used with a frequency in the range 20-1200 GHz, focused upto the wavelength size of the radiation used. The gas-dispersed flow with formed as a result of processed material vapour condensation by the nanosized particles is cooled in the heat exchanger, and filtered to separate the particles. The device for

producing of elements nanosized powders and its inorganic compounds, containing the source of highly concentrated power flow, the evaporation - condensing unit, heat exchanger for cooling of the gas-dispersed flow, and filter for separation of the nanosized powder. The device includes the gyrotron as a power source and quasi-optical device of microwave radiation focusing.

EFFECT: invention improves the production process of nanoscale powders efficiency, excluding the radiation danger.

2 cl, 1 dwg, 4 ex

Изобретение относится к области нанотехнологий, в частности к технологиям получения наноразмерных порошков оксидов элементов.

Наноразмерные порошки элементов и их неорганических соединений с размером частиц менее 100 нм находят широкое применение в различных приложениях - создании наноструктурных материалов и покрытий с особыми свойствами, в биологии и медицине для селективного воздействия на клетки тканей и направленного транспорта лекарственных средств, для защиты окружающей среды от токсичных соединений и др.

В настоящее время известно порядка сотни методов и их модификаций для получения наночастиц элементов, их соединений и композиций со свойствами, которые могут варьироваться за счет изменения параметров процесса и его аппаратного оформления. Одно из ведущих мест в получении наночастиц занимают процессы «испарения - конденсации», в которых формирование наночастиц происходит при конденсации пересыщенного пара целевого продукта, предварительно образовавшегося в результате испарения исходного сырья и последующего охлаждения пара. К наиболее универсальному варианту проведения процесса «испарения - конденсации» может быть отнесено испарение объема материала под воздействием концентрированного потока энергии (электрическая дуга, излучение лазера, поток электронов) с последующей конденсацией в потоке инертного или химически активного газа.

Подвод энергии к испаряемому материалу осуществляется с использованием:

- электрической дуги (Takayuki Watanabe, Manabu Tanaka. Thermal plasma processing for functional nanoparticle synthesis. 16 ASEAN Regional Symp. on Chemical Engineering, Dec. 1-2, 2009. Manila Hotel, Philippines. Technical keynote, p. 47-50. <http://www.chem-eng.kyushu-u.ac.jp/lab5/Media/PDF-conf/RSC09.pdf>);

- излучения лазера (Иванов М.Г., Котов Ю.А., Комаров В., Саматов О.М., Сухов А.В. Синтез нанопорошков мощным излучением волоконно-иттербиевого лазера. Фотоника, 2009, №3, с. 18-20);

- потока ускоренных электронов (Бардаханов С.П., Кончагин А.И., Куксанов А.И. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении, Доклады Академии наук, 2006, т. 409, №3, с. 320-323).

Электродуговой процесс может быть реализован при мощности до сотен киловатт, что обеспечивает максимальные значения производительности и энергетического КПД в рассматриваемой группе процессов. Однако недостатком данного способа является наличие эрозии электродов, что не позволяет получать высокочистый целевой продукт.

Лазерное испарение характеризуется низкой производительностью и очень высокими затратами электроэнергии.

Известные к настоящему времени способы получения нанопорошков элементов и их неорганических соединений методом «испарения - конденсации» характеризуются серьезными недостатками, к числу которых прежде всего относятся низкие производительность и энергоэффективность. Для создания высокопроизводительного, ресурсо- и энергоэффективного процесса получения нанопорошков необходим поиск принципиально новых подходов к решению данной проблемы.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является способ и устройство получения ультрадисперсных порошков диоксида кремния (патент РФ №2067077, 1996 г.). Способ предусматривает нагрев исходного минерала - диоксида кремния релятивистским пучком электронов при атмосферном давлении, обеспечивающем образование паров диоксида кремния и их последующую конденсацию с образованием ультрадисперсных частиц при смешении

с вводимым потоком воздуха. Далее газодисперсный поток охлаждается и осуществляется выделение из него ультрадисперсного порошка диоксида кремния.

5 Устройство для получения порошка содержит ускоритель электронов высокой удельной мощности, установленный соосно над испарительной камерой, выполненной в виде огнеупорного тигля, связанного с питателем для подачи диоксида кремния и содержащей набор щелевых отверстий в верхней части боковой стенки для создания направленного газодисперсного потока, содержащего испаренный диоксид кремния. Испарительная камера посредством осевого канала соединена с расширительной камерой, теплообменником и вихревым пылеуловителем.

10 Использование потока электронов предопределяет существенные недостатки рассматриваемого способа и устройства - сложность конструкции, использующей ускоритель электронов, высокие энергозатраты и ограниченную производительность процесса, кроме того, электронные пучки обладают радиационной опасностью.

15 Техническая задача, решаемая предлагаемым изобретением, предусматривает использование генераторов сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного поля миллиметрового диапазона длин волн - гиротронов - для нагрева и испарения исходного материала в процессах получения наноразмерных порошков методом «испарения - конденсации».

20 В настоящее время созданы и эксплуатируются СВЧ-генераторы миллиметрового диапазона длин волн - гиротроны, работающие на частотах в диапазоне 24-1000 ГГц мощностью 5-1000 кВт и коэффициенте полезного действия до 60% (Запевалов В.Е. Эволюция гиротронов. Изв. ВУЗов, Радиофизика, 2011, т. 54, №8-9, с. 559-572. Генерация и усиление сигналов терагерцового диапазона. Под ред. А.Е. Храмова, А.Г. Баланова, В.Д. и др. Саратов, СГТУ, 2016, 460 с. Гиротронные комплексы - разработка и
25 применение. Непрерывные гиротроны. ЗАО НПП "Гиком". <http://www.gycom.ru/products/pr7.html>). Увеличение частоты электромагнитного поля при переходе в миллиметровый диапазон длин волн обеспечивает повышение эффективности нагрева материала в процессах их получения и обработки вследствие возрастания коэффициента поглощения СВЧ-энергии. Кроме того, увеличение частоты и, соответственно, уменьшение длины
30 волны излучения обеспечивает возможность его фокусировки до пятна с характерным размером порядка миллиметров и достижения высоких плотностей потока энергии, воздействующего на материал. С использованием сфокусированных потоков СВЧ-излучения с высокой плотностью мощности может быть осуществлен локальный нагрев материала до температур испарения и, соответственно, реализованы процессы получения
35 нанопорошков методом «испарения - конденсации».

Использование гиротронов, непрерывная мощность которых, как указано выше, достигает 1000 кВт при коэффициенте полезного действия до 60%, обеспечит возможность создания высокопроизводительных и энергоэффективных процессов получения наноразмерных порошков оксидов элементов.

40 Технический результат достигается тем, что получение наноразмерных порошков элементов и их неорганических соединений методом «испарения - конденсации» в потоке газа под воздействием потока энергии на перерабатываемый материал осуществляется при подаче материал в виде грубодисперсного порошка с размером частиц не менее 1 мм и для его испарения используется поток энергии СВЧ электромагнитного излучения
45 с частотой в диапазоне 20-1200 ГГц, сфокусированный до размера длины волны используемого излучения, и газодисперсный поток с образовавшимися в результате конденсации паров перерабатываемого материала наноразмерными частицами охлаждают в теплообменнике и фильтруют для выделения частиц.

Устройство для получения наноразмерных порошков элементов и их неорганических соединений содержит источник высококонцентрированного потока энергии, узел испарения - конденсации, теплообменник для охлаждения газодисперсного потока и фильтр для выделения наноразмерного порошка, при этом в устройстве используется гиротрон как источник энергии и квазиоптическое устройство фокусирования СВЧ-излучения, которое обеспечивает формирование пятна с размером длины волны, т.е. 15-0.25 мм.

Указанный диапазон частот соответствует используемому в существующих конструкциях гиротронов, при этом следует учитывать, что с повышением частоты уменьшается размер пятна сфокусированного СВЧ-излучения и при постоянной мощности возрастает плотность потока энергии и, соответственно, температура в зоне пятна. Поэтому для испарения материалов с высокой температурой кипения следует использовать более высокие частоты СВЧ-излучения.

Существующие гиротронные комплексы мощностью 5-1000 кВт, оснащенные фокусирующим устройством, в непрерывном режиме работы обеспечивают плотность потока энергии к обрабатываемому материалу от 3 до порядка 10^5 кВт/см² в указанном выше диапазоне частот, при этом КПД гиротрона достигает 60%. Достигаемые плотности потока СВЧ-энергии позволяют обеспечить испарение любых материалов, быстрое охлаждение паров которых, например, при смешении с холодным газом будет приводить к образованию наноразмерных частиц.

Схема установки для получения наноразмерных порошков оксидов элементов методом «испарение - конденсация», использующей испарение исходного сырья при воздействии сфокусированного СВЧ-излучения миллиметрового диапазона длины волны, представлена на рис. 1.

В гиротронном комплексе (1), являющемся источником высококонцентрированного потока энергии, генерируется электромагнитное излучение миллиметрового диапазона длин волн, которое по волноводному тракту (2) направляется в технологический блок. Волноводный тракт включает фильтр мод, преобразователь мод, СВЧ-окно, преобразователь моды в гауссов пучок. Фильтр мод предназначен для исключения попадания отраженной мощности в гиротрон, что может привести к его повреждению. Преобразователь мод обеспечивает дальнейшее преобразование излучения в гауссов пучок. После преобразователя мод в подводящем тракте СВЧ-излучения установлено охлаждаемое СВЧ-окно. Окно необходимо для отсечения технологического блока от волноводного тракта и предотвращения попадания в него порошков.

В технологическом блоке (3) размещено фокусирующее зеркало (4), которое фокусирует СВЧ-излучение на поверхности перерабатываемого материала, находящегося в вертикально расположенном гарниссажном тигле (4). Использование тигля с гарниссажем из перерабатываемого материала исключает загрязнение получаемого продукта соединениями, присутствующими в материале тигля. Подача перерабатываемого материала в тигель осуществляется питателем (5). Над тиглем расположено кварцевое окно, через которое проходит СВЧ-излучение к поверхности перерабатываемого материала. Непосредственно под окном расположены каналы ввода холодного газа (6) к поверхности испарения, при смешении которого с парами перерабатываемого материала происходит формирование наноразмерных частиц. Тигель вместе с кварцевым окном и каналами ввода холодного газа образуют узел испарения - конденсации. Теплообменник (7) обеспечивает охлаждение газодисперсного потока, содержащего наноразмерные частицы. Для выделения частиц из потока используется фильтр (8).

Предлагаемый способ получения наноразмерных порошков реализуется следующим образом.

Перерабатываемый материал, которым могут быть индивидуальные или сложные оксиды элементов, а также их смеси в виде грубодисперсного порошка с размером частиц не менее 1 мм, подается в гарнисажный тигель дозирующим устройством. Использование порошка с указанным размером частиц предотвращает их вынос газовым потоком и попадание в получаемый наноразмерный порошок. На горизонтально расположенную поверхность материала по нормали направляется сфокусированный поток СВЧ-излучения.

В области фокального пятна происходит нагрев, плавление и испарение перерабатываемого материала. Поверхность материала обдувается потоком газа кислородсодержащего газа (воздух или другие кислородно-азотные смеси) при смешении с которым происходит конденсация паров с образованием наноразмерных частиц. Изменение расхода газа и скорости его течения может использоваться для управления размером формирующихся наночастиц. Далее газодисперсный поток охлаждается в теплообменнике и поступает на фильтр, где происходит выделение наноразмерных частиц.

Пример 1

На уплотненный слой порошка оксида вольфрама WO_3 с размером частиц 1-4 мм воздействует сфокусированный поток СВЧ-излучения, генерируемого в гиротроне. Выходная мощность гиротрона, работающего в непрерывном режиме, составляет 1 кВт, рабочая частота - 263 ГГц. Диаметр сфокусированного пятна СВЧ-излучения на поверхности материала 1.2 мм. Поверхность оксида вольфрама обдувается по нормали потоком воздуха с расходом $12 \text{ м}^3/\text{ч}$. Процесс осуществляется при давлении, близком к атмосферному.

Полученный порошок является оксидом вольфрама WO_3 состоит из частиц, размеры которых находятся в диапазоне от 20 нм до 1 мкм, удельная поверхность порошка - $4.1 \text{ м}^2/\text{г}$. Частицы имеют различную форму - близкую к сферической, а также форму октаэдров.

Производительность процесса составила 0.4 кг/ч, затраты электроэнергии - 2.5 кВтч/кг WO_3 .

Пример 2

На уплотненный слой порошка оксида олова SnO_2 воздействует сфокусированный поток СВЧ-излучения, генерируемого в гиротроне. Выходная мощность гиротрона, работающего в непрерывном режиме, составляет 5.3-6,5 кВт, рабочая частота - 24 ГГц. Диаметр сфокусированного пятна СВЧ-излучения на поверхности материала 12 мм. Поверхность оксида вольфрама обдувается по нормали потоком воздуха с расходом $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. Процесс осуществляется при давлении, близком к атмосферному.

Полученный порошок оксида олова состоит из частиц с размерами 20-200 нм, преимущественно с равноосной формой и имеющих огранку, удельная поверхность порошка составляет $10.4 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру $d_{32}=85 \text{ нм}$.

Производительность процесса составила 0.09 кг/ч, затраты электроэнергии - 65 кВтч/кг SnO_2 .

Пример 3

На уплотненный слой порошка оксида цинка ZnO со средним размером частиц 1 мм воздействует сфокусированный поток СВЧ-излучения, генерируемого в гиротроне,

работающем в непрерывном режиме на частоте 263 ГГц. Выходная мощность гиротрона составляет 1 кВт. Диаметр сфокусированного пятна СВЧ-излучения на поверхности материала 1.2 мм. Поверхность слоя порошка обдувается по нормали потоком аргона с расходом 6 м³/ч. Процесс осуществляется при давлении, близком к атмосферному.

Полученный порошок является оксидом цинка ZnO, имеет сложную морфологию и состоит в основном из двух видов частиц - ограниченных стержней длиной до 200-300 нм и поперечным размером около 60 нм, а также нановискеров (нанонитей) приблизительно такой же длины, но с поперечным размером не более 20 нм, при этом в порошке присутствуют нановискеры, исходящие из общего ядра, - тетраподы.

Производительность процесса составила 0.03 кг/ч, затраты электроэнергии - 33 кВтч/кг.

Пример 4

На порошок оксида олова SnO₂ со средним размером частиц 2 мкм воздействует сфокусированный поток СВЧ-излучения, генерируемого в гиротроне, работающем в непрерывном режиме на частоте 0.95 ГГц. Выходная мощность гиротрона составляет 0.9 кВт. Диаметр сфокусированного пятна СВЧ-излучения на поверхности материала 0.32 мм. Поверхность слоя порошка обдувается по нормали потоком воздуха с расходом 5 м³/ч. Процесс осуществляется при давлении, близком к атмосферному.

Полученный порошок является оксида олова SnO₂ и состоит из частиц с размерами в диапазоне 20-150 нм, преимущественно с равноосной формой, удельная поверхность порошка составляет 13 м²/г, что соответствует среднему размеру $d_{32}=67$ нм.

Производительность процесса составила 0.04 кг/ч, затраты электроэнергии - 22.5 кВтч/кг SnO₂.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения наноразмерных порошков элементов и их неорганических соединений методом «испарения - конденсации» в потоке газа под воздействием потока энергии на перерабатываемый материал, отличающийся тем, что материал подается в виде грубодисперсного порошка с размером частиц не менее 1 мкм и для его испарения используется поток энергии СВЧ электромагнитного излучения с частотой в диапазоне 20-1200 ГГц, сфокусированный до размера длины волны используемого излучения, газодисперсный поток с образовавшимися в результате конденсации паров перерабатываемого материала наноразмерными частицами охлаждают в теплообменнике и фильтруют для выделения частиц.

2. Устройство для получения наноразмерных порошков элементов и их неорганических соединений, содержащее источник высококонцентрированного потока энергии, узел испарения - конденсации, осуществляемых в потоке газа, теплообменник для охлаждения газодисперсного потока и фильтр для выделения наноразмерного порошка, отличающееся тем, что устройство включает гиротрон как источник энергии и квазиоптическое устройство фокусирования СВЧ-излучения.

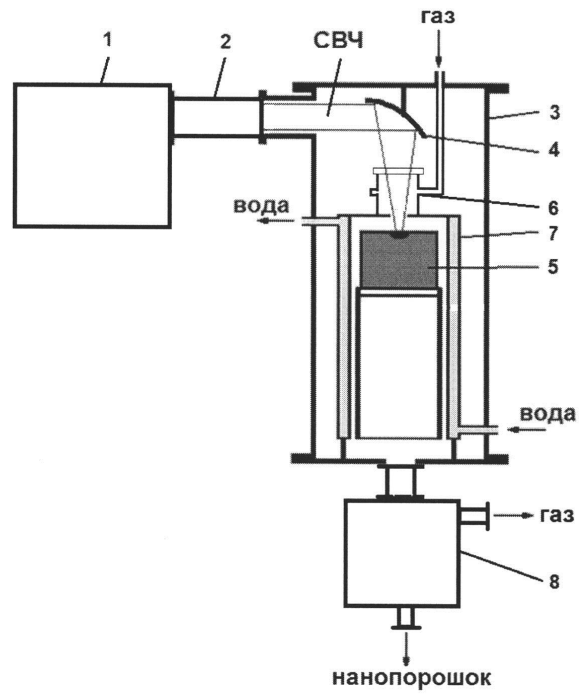


Рис. 1