

(19)



(10) **LT 6290 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patent numeris: **6290** (51) Int. Cl. (2016.01): **C23C 16/00**
- (21) Paraiškos numeris: **2014 509**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2014-11-11**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2016-06-27**
- (45) Patent paskelbimo data: **2016-08-10**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Darius MILČIUS, LT
Martynas LELIS, LT
Simona TUČKUTĖ, LT
Marius URBONAVIČIUS, LT
- (73) Patent savininkas:
Lietuvos energetikos institutas, Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Gediminas PRANEVIČIUS, Advokatų kontora VARUL, Konstitucijos pr. 7, LT-09308 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Oksidų nanokristalinių klasterių gavimo ant vandenyje tirpių medžiagų, panaudojant magnetroninį garinimą, būdas
- (57) Referatas:

Išradimas skirtas oksidų nanokristalinių klasterių gavimui ant vandenyje tirpių medžiagų, panaudojant magnetroninio garinimo metodą. Šio išradimo būdas besiskiria tuo, kad oksido pagrindo nanokristaliniai klasteriai gaunami, panaudojant magnetroninio garinimo metodą reaktyvioje ($\text{Ar}:\text{O}_2$) aplinkoje ir sintetinant medžiagas ant vandenyje lengvai tirpių medžiagų, pavyzdžiui, druskų, kristalų. Gaunamų nanokristalinių klasterių geometrinis dydis priklauso nuo panaudojamų druskų kristalų dydžio: didėjant druskų kristalų dydžiui, didėja ir gaunamų nanokristalinių klasterių dydis. Sintezės metu paduodant didesnius darbinį dujų kiekius ir darbiniam slėgiui keičiantis nuo 1×10^{-2} mbar iki 1×10^{-1} mbar, kristalitų dydis mažėja, ir atvirkščiai – mažėjant slėgiui, kristalitų dydis didėja. Taip pat sintezės metu magnetrono galiai augant nuo 1W iki 5W tenkančių 1 cm^2 ploto magnetrono paviršiui didėja garinimo greitis, tuo pačiu didėja gaunamų klasterių kristališkumo laipsnis. Aukštą gaunamų medžiagų švarumą galima pasiekti, naudojant kaip pagrindus švarias druskas (99.99 % ir didesnio grynumo).

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas skirtas oksidų nanokristalinių klasterių gavimui ant vandenyje tirpių medžiagų, panaudojant magnetroninio garinimo metodą. Gaunamų klasterių dydis gali varijuoti nuo keliasdešimt nanometrų iki keleto dešimčių mikrometrų eilės.

TECHNIKOS LYGIS

Dabartiniu metu įvairių medžiagų milteliai, klasteriai, nanostruktūros ir t.t. gaunami, panaudojant labai įvairius metodus. Pastaruoju laikotarpiu metalų, metalų oksidų ir keramikų dalelės bei nanodalelės dėl jų plataus panaudojimo (katalizatoriai, energijos saugojimas, kuro elementai, saulės energijos absorberiai, vaistų pramonė ir t.t.) sulaukia vis daugiau dėmesio (Lucchini M.A., Testino A., Ludwig Ch., Kambolis A. And others. Continuous synthesis of nickel nanopowders: Characterization, process optimization, and catalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental* 156-157, p. 404-415, 2014; Gorji B., Ghasri M.R.A., Fazaeli R., Niksirat N. Synthesis and characterizations of silica nanoparticles by a new Sol-Gel method. *Journal of Applied Chemical Research* 6 (3), p. 22-26, 2012). Pagrindinė to priežastis yra unikalios nanodalelių savybės (mechaninės, cheminės, terminės, elektrinės, optinės savybės bei paviršiaus plotas), kurios skiriasi nuo makroskopinių medžiagų savybių. Vienas iš pavyzdžių – tai labai geros dalelių ir nanodalelių katalitinės savybės, kurias lemia didelis jų paviršiaus plotas (Kumar A., Saxena A., De A., Shankar R., Mozumdar S. Controlled synthesis of size-tunable nickel and nickel oxide nanoparticles using water-in-oil microemulsions. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 4, p. 1-9, 2013).

Kontroliuojama stabilių, vienodo dydžio dalelių sintezė yra labai svarbi, norint jas pritaikyti pramonėje (Vollmer Ch, Janiak Ch. Naked metal nanoparticles from metal carbonyls in ionic liquids: Easy synthesis and stabilization. *Coordination Chemistry Reviews* 255, p. 2039-2057, 2011). Dabartiniu metu yra nemažai fizikinių ir cheminių metodų skirtų metalų ir metalų oksidų dalelių sintezei. Bendru atveju, sintezės metodai gali būti skirstomi į tris pagrindines grupes:

Dalelių sintezė skystoje fazėje (cheminių reakcijų metu);

Dalelių sintezė dujinėje fazėje (užuomazgų susidarymas, jų kondensacija ir koaguliacija);

Kietos fazės dalelių Atomizacijos procesas.

Šie metodai klasifikuojami į du pogrupius:

Iš didesnių gaunant mažesnes daleles („top-down“ metodai);

Mažesnes daleles – atomus, molekules jungiant į didesnes („bottom-up“ metodai).

Pirmajam pogrupiui priskiriami tik atomizacijos metodai, kuomet makrodalelės smulkinamos iki mikro arba nanodalelių. Tokiems metodams galima priskirti mechaninį malimą, cheminį ėsdinimą, terminę arba lazerinę abliaciją, sprogo metodo.

Antrasis pogrupis apima dalelių sintezę skystoje ir dujinėje fazėje. Čia galima įvardinti įvairius fizikinius ir cheminius metodus – cheminis/elektrocheminis nusodinimas, nusodinimas iš dujų fazės, plazminė indukcija, atominė/molekulinė kondensacija, lazerinė pirolizė, purškimo pirolizė, zolio-gelio metodas, hidroterminis metodas, polimerizacija, garinimas krosnyje ir kt.

Taigi, naudojant įvairius dalelių sintezės metodus, galima gauti nuo 1 nm iki 100 μm dydžio daleles, priklausomai nuo poreikio. Patys populiariausi ir pigiausi dalelių sintezės metodai yra cheminiai metodai (zolių-gelių, koloidinė chemija) (Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I., Lee J.H. Refractory metal nanopowders: Synthesis and characterization. Current Opinion in Solid State and Materials Science 14, p.53-68, 2010). Jie pasižymi dideliu produktyvumu, gera dalelių dydžių kontrole, tačiau cheminių procesų metu sumažėja dalelių grynumas, atsiranda priemaišų. Mechaninis medžiagų malimas ar šlifavimas yra vienas paprasčiausių metodų, bet turi nemažai trūkumų (sunku išvengti dalelių aglomeracijos, kontroliuoti morfologijos neįmanoma, ribotas norimų gauti dalelių dydis, gali įterpti nereikalingų priemaišų į daleles). Lazerinės abliacijos metodas, kurio metu medžiaga išgarinama lazerio impulso pagalba, gali būti naudojamas gana grynų dalelių gamybai (gera dydžių ir morfologijos kontrolė), bet šis metodas brangus ir gamybos pajėgumas nedidelis.

Naudojant plazminės sintezės metodą, reagentai išgarinami ir jonizuojami plazmoje. Nanodalelės/dalelės formuojamos aušinimo metu vykstant kondensacijai iš plazmos ant vėsesnių paviršių. Šio metodo privalumas yra sąlyginai didelis produktyvumas, sferinė dalelių morfologija ir dalelių gamyba iš pigesnių mikro miltelių. Tačiau proceso energijos sąnaudos didelės, o naudojama įranga sudėtinga ir

brangi.

IŠRADIMO ESMĖ

Šio išradimo tikslas – pasiūlyti naują oksidų pagrindo nanokristalinių klasterių gamybos metodą, panaudojant magnetroninio garinimo technologijas ant vandenyje tirpių medžiagų (druskų), kurias vėliau būtų galima lengvai atskirti nuo sintetintų nanokristalinių klasterių. Šiame išradime medžiagos yra garinamos, panaudojant magnetroninio garinimo technologijas, reaktyvioje aplinkoje ($\text{Ar}+\text{O}_2$). $\text{Ar}:\text{O}_2$ dujų mišinys paduodamas santykiu $70\pm 10:30\pm 10$. Gautų kristalitų dydis kontroliuojamas, keičiant slėgį sintezės metu. Paduodant didesnius darbinių dujų kiekius ir darbiniam slėgiui keičiantis nuo 1×10^{-2} mbar iki 1×10^{-1} mbar, kristalitų dydis mažėja, ir atvirkščiai – mažėjant slėgiui, kristalitų dydis didėja. Gautų medžiagų kristalografinė struktūra kontroliuojama, keičiant garinimo greitį. Magnetrono galiai augant nuo 1W iki 5W tenkančių 1 cm^2 ploto magnetrono paviršiui didėja garinimo greitis, tuo pačiu didėja gaunamų klasterių kristališkumo laipsnis. Klasteriai yra gaunami ant vandenyje tirpių struktūrų (druskos (NaCl ir t.t.)), kurias vėliau būtų galima lengvai ištirpinti vandenyje ir atskirti nuo sintetintų nanokristalinių klasterių. Svarbus reikalavimas: druskos, ant kurių garinamos medžiagos, neturi sudaryti jokių cheminių junginių ar kitaip paveikti gaunamos medžiagos struktūros ir savybių. Gaunamų nanokristalinių klasterių struktūrą galima kontroliuoti, keičiant druskų kristalų dydžius (didinant nuo 1 iki kelių šimtų mikrometrų, klasteriai didėja); aukštą gaunamų medžiagų švarumą galima pasiekti, naudojant švarias druskas (99.99 % ir didesnio grynumo).

BRĖŽINIŲ FIGŪRŲ APRAŠYMAS

Toliau išradimas bus aprašytas su nuoroda į jį paaiškinančius brėžinius, kuriuose:

Fig. 1 pateikta šio išradimo proceso schematinė eiga;

Fig. 2 yra pavaizduota nanokristalinių klasterių sintezės kameros schema;

Fig. 3 yra skirtingo dydžio nanokristalinių klasterių mišinio pavyzdys (skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotrauka, gauta naudojant Hitachi S-3400N mikroskopą);

Fig.4 pateikta nanokristalinių klasterių rentgeno difrakcijos analizė,

gauta, panaudojant Bruker D8 rentgeno difrakcijos aparatą, iš kurios matome, kad kristalitų dydis mažesnis nei 100 nm.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Išradimo koncepcijos algoritmas yra pateiktas fig. 1. Detalus proceso eigos aprašas:

Druskos kristalai, kurie lengvai tirpsta vandenyje (pvz. NaCl), suberiami į aukštatemperatūrinį indą, kuris talpinamas į vakuuminę kamerą, kuri proceso metu atsiurbama iki ne didesnio kaip $7 \cdot 10^{-3}$ mbar slėgio vakuumo.

Paduodamas darbinių dujų mišinys $\text{Ar}:\text{O}_2$ ir inicijuojamas magnetroninis garinimas, panaudojant DC arba impulsinį DC, arba RF maitinimo šaltinius.

Užgarinus oksidų pagrindo nanokristalinius klasterius ant druskų kristalų, indas su medžiagomis ištraukiamas iš vakuuminės kameros, o gautos medžiagos talpinamos į vandenį ir kur sintezės metu panaudotos druskos ištirpinamos.

Druskoms ištirpus, gautas skirtingų dydžių klasterių mišinys (fig. 3) filtruojamas, panaudojant skirtingo dydžio ir tankio filtrus, taip suformuojant norimo dydžio nanokristalinius (fig.4) klasterius.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Oksidų nanokristalinių klasterių gavimo ant vandenyje tirpių medžiagų, panaudojant magnetroninį garinimą, būdas, sintetinant medžiagų klasterius ant vandenyje tirpių medžiagų kristalų, besiskiriantis tuo, kad

(a) medžiagų garinimą atlieka vakuume ant vandenyje lengvai tirpstančių medžiagų kristalų, kuriuos suberia į aukštatemperatūrinį indą, talpinamą į vakuuminę kamerą, kuri proceso metu atsiurbiamą iki ne didesnio kaip $7 \cdot 10^{-3}$ mbar slėgio vakuumo;

(b) paduoda darbinių dujų mišinį $\text{Ar}:\text{O}_2$ santykiu $70 \pm 10:30 \pm 10$ ir iniciuoja magnetroninį garinimą, panaudojant DC arba impulsinį DC arba RF maitinimo šaltinius;

(c) užgarinus oksidų pagrindo nanokristalinius klasterius ant druskų kristalų, indą su medžiagomis ištraukia iš vakuuminės kameros, o gautas medžiagas patalpina į vandenį ir ištirpina sintezės metu panaudotas druskas;

(d) gauna nanokristalinius klasterius, kurių geometrinis dydis priklauso nuo panaudojamų druskų kristalų dydžio, kurie gali varijuoti nuo 1 iki šimtų mikrometrų; didėjant druskų kristalų dydžiui, didėja ir gaunamų nanokristalinių klasterių dydis;

(e) gautą skirtingų dydžių klasterių mišinį filtruoja, panaudojant skirtingo dydžio ir tankio filtrus, taip suformuojant norimo dydžio nanokristalinius klasterius;

(f) gautų kristalitų dydį kontroliuoja, keičiant slėgį sintezės metu; sintezės metu paduodant didesnius darbinių dujų kiekius ir darbiniam slėgiui keičiantis nuo 1×10^{-2} mbar iki 1×10^{-1} mbar, kristalitų dydis mažėja, ir atvirkščiai – mažėjant slėgiui, kristalitų dydis didėja;

(g) gautų medžiagų kristalografinę struktūrą kontroliuoja, keičiant garinimo greitį; magnetrono galiai augant nuo 1W iki 5W, tenkančių 1 cm^2 ploto magnetrono paviršiui, didėja garinimo greitis, tuo pačiu didėja gaunamų klasterių kristališkumo laipsnis;

(h) priemaišų, esančių druskų kristaluose, neigiamos įtakos gaunamų medžiagų švarumui sumažinimui, naudoja švarias druskas (99.99 % ir didesnio grynumo).

2. Būdas pagal 1(a) punkta, besiskiriantis tuo, kad medžiagų garinimą atlieka ant NaCl druskos kristalų.

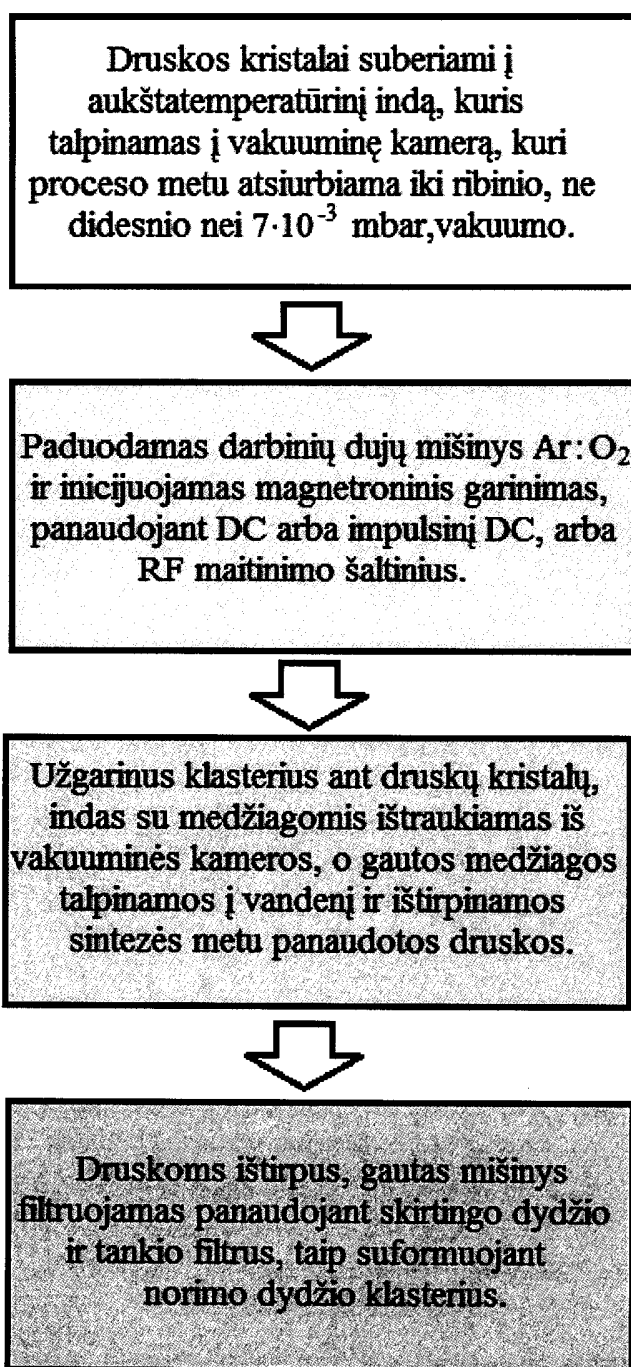


Fig. 1

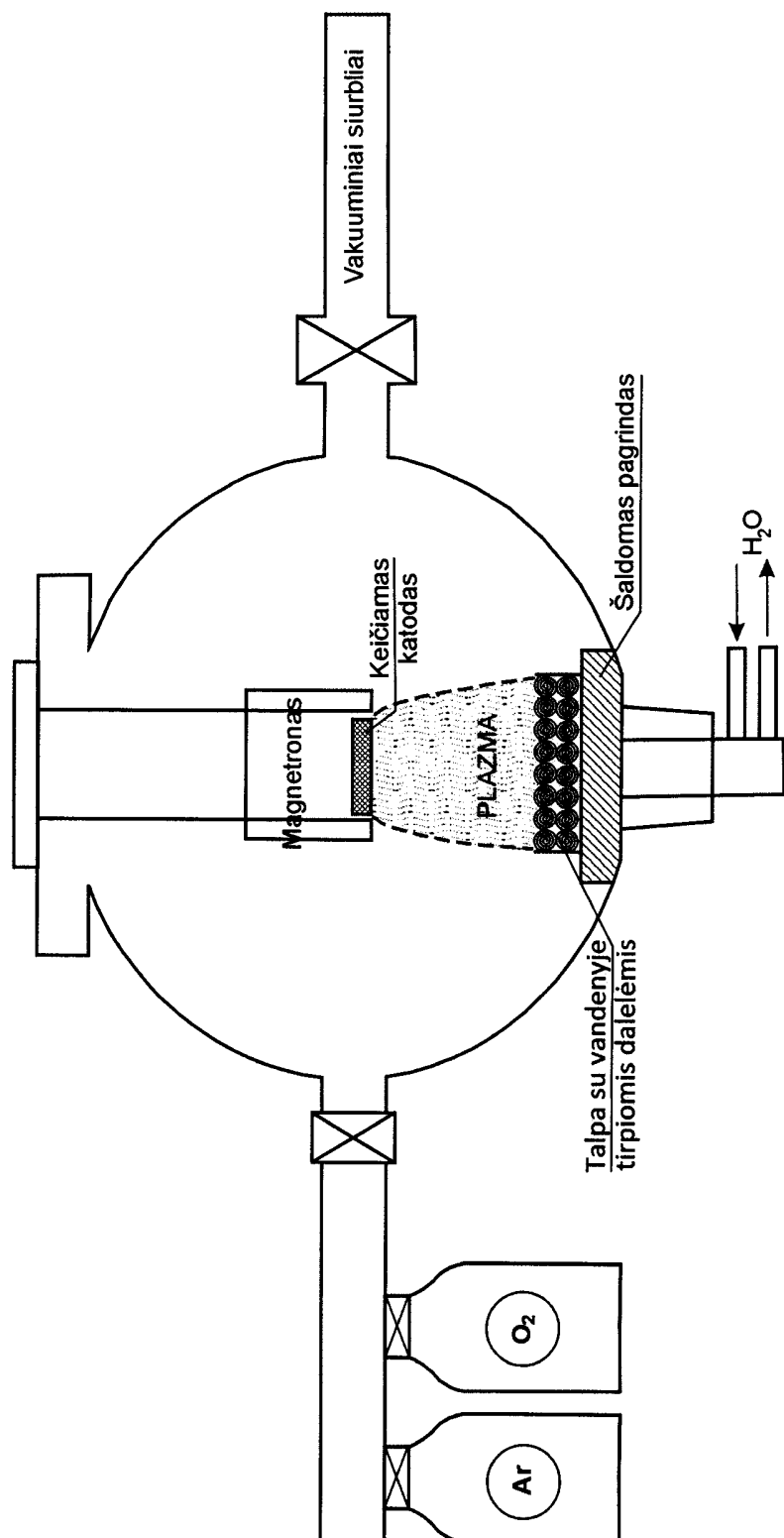


Fig. 2

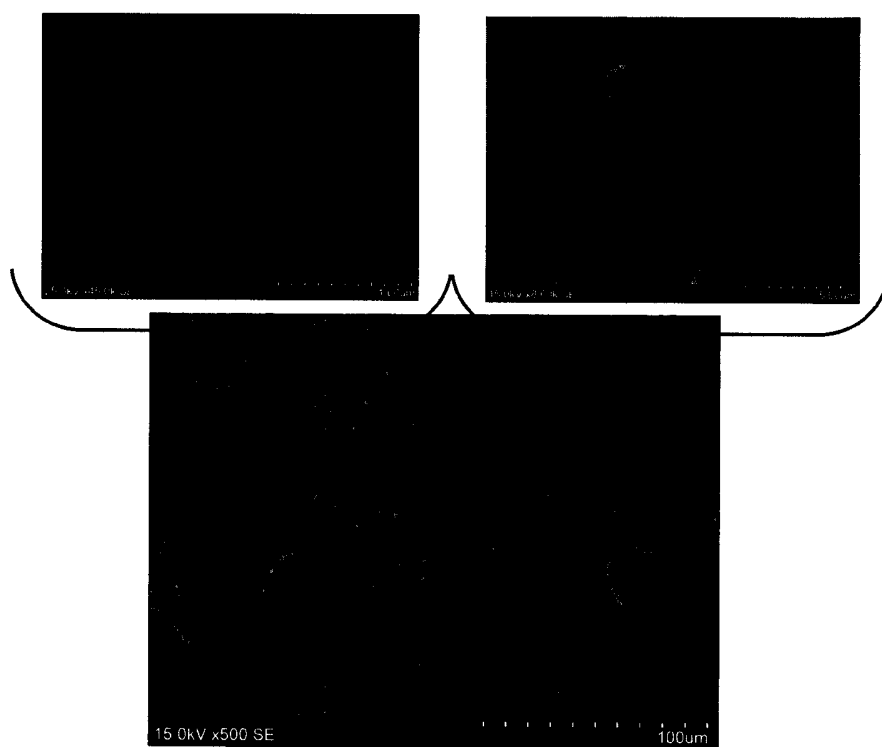


Fig.3

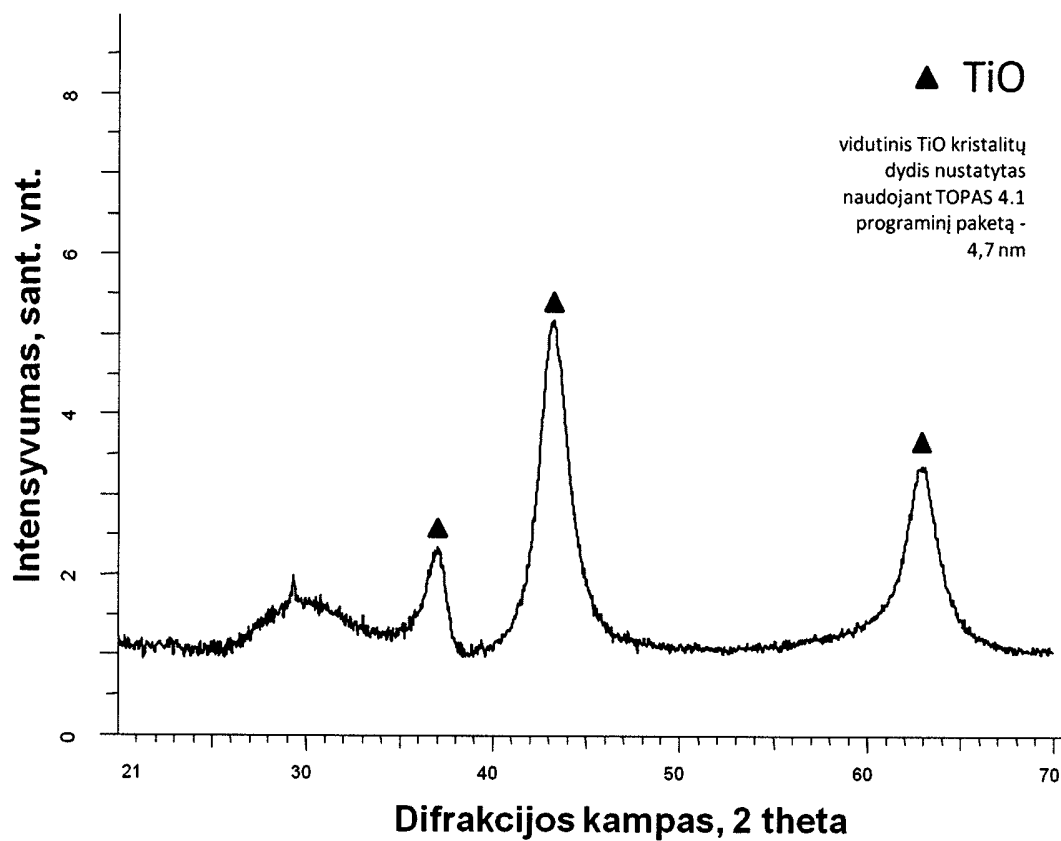


Fig.4