

М.Иванов, к.ф.-м.н., Ю.Котов, чл.-корр. РАН,  
В.Комаров, к.т.н., О.Саматов, А.Сухов

# СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ

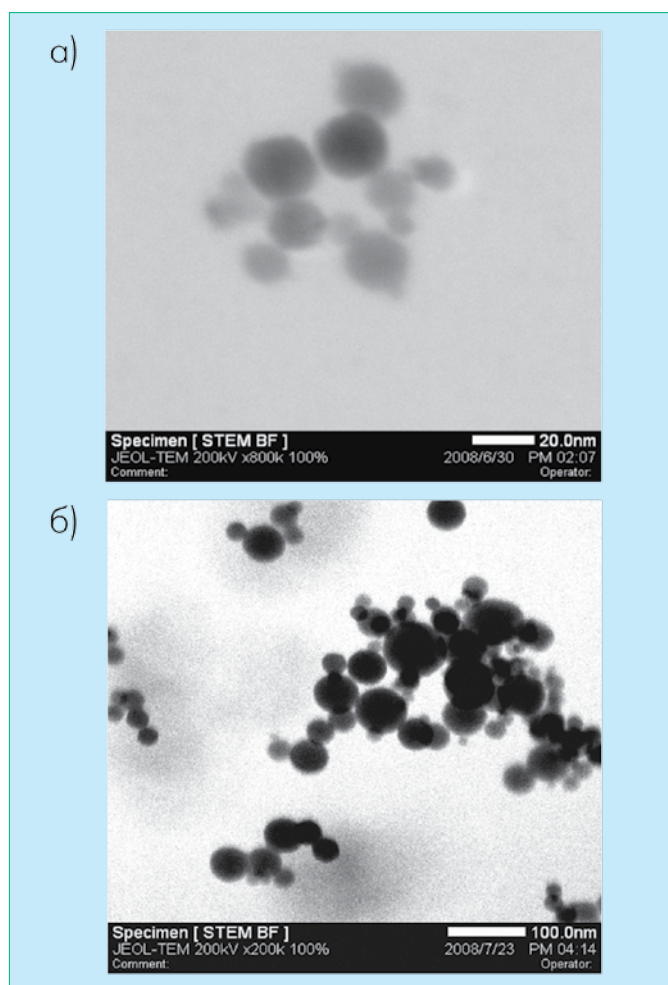
## МОЩНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ВОЛОКОННО-ИТТЕРБИЕВОГО ЛАЗЕРА

**К**онденсация пересыщенного металлического пара, возникшего при воздействии на мишень мощного лазерного излучения, лежит в основе синтеза нанопорошков. Замена  $\text{CO}_2$ -лазера волоконным иттербиевым лазером расширяет возможности метода.

Масштабный рост потребления электрической энергии, колоссальные потери при ее доставке потребителю через централизованные сети подталкивают к необходимости перехода на систему распределенной энергетики. Замена стационарных станций более эффективными преобразователями топлива – химическими источниками, связана с внедрением уникальной технологии создания ТОТЭ-генераторов (твердооксидных топливных элементов).

ТОТЭ-технология использует нанопорошки для создания тонких газоплотных слоев твердых электролитов. Чем тоньше структурные элементы, наносимые на пористый катод, тем ниже сопротивление и выше кислородная проводимость электрохимического генератора. Ранее разработанная технология создания частиц размерами 20–100 нм опиралась на метод электрического взрыва проволоки и позволяла получать порошки из чистых материалов Fe, Al, Ag, Ni. Порошки с элементами сложных химических соединений размерами 10–15 нм можно получить с помощью испарения мишени мощным лазерным излучением с последующей конденсацией паров в потоке буферного газа. Создание топливных элементов на основе нанопорошков YSZ ( $\text{ZrO}_2$ , стабилизированный  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), полученных методом лазерного синтеза (рис.1) [1], позволяет существенно повысить эксплуатационные характеристики генераторов [2].

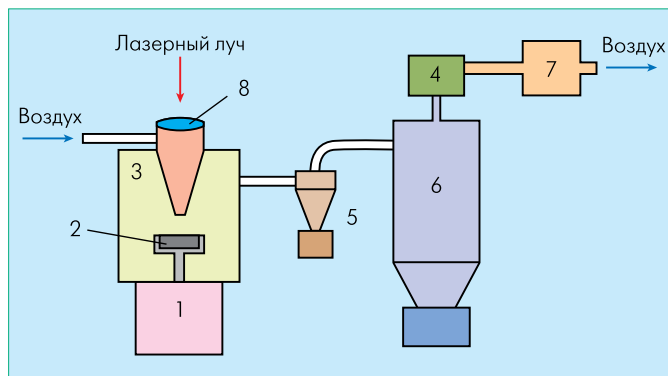
Возможности метода были впервые продемонстрированы более 30 лет назад [3], но обнаружили низкую производительность (порядка 0,6 г/ч при мощности излучения 100 Вт). И хотя перспективы метода лазерного синтеза нанопорошков очевидны, он не получил должного развития. Только сравни-



**Рис.1** Нанопорошок YSZ, полученный с помощью волоконно-иттербиевого лазера ЛС-06 при давлении воздуха в испарительной камере (атм.): а) 0,7; б) 3 атм.

тельно недавно в работе немецких исследователей [4] была достигнута высокая производительность и подтверждена конкурентоспособность лазерного метода по сравнению с другими методами получения нанопорошков. Ими было доказано, что при использовании непрерывного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера количество произведенного за час порошка  $\Delta m$  сильно зависит от мощности  $P$  и интенсивности  $I$  излучения, а также от скорости  $V_m$  перемещения мишени относительно луча лазера. При  $P = 3270$  Вт,  $I = 4,2 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup> и  $V_m = 28$  м/с для порошков  $\text{ZrO}_2$  получена  $\Delta m = 130$  г/ч. Производство такого количества порошка из частиц сложного химического соединения размером  $d = 60$  нм сопровождалась затратами энергии излучения  $\Delta W = 25$  Вт·ч/г.

В России, в Институте электрофизики УрО РАН, технология лазерного синтеза нанопорошков развивается с 1997 г. на базе созданного здесь импульсно-периодического  $\text{CO}_2$ -лазера с регулируемой формой и длительностью импульса излучения [1]. Низкий КПД (~5%), необходимость регулярного восполнения расходуемой смеси газов активной среды, флуктуации мощности излучения во время работы, необходимость регулярного ТО, большие габариты и вес установок (1700 кг) существенно ограничивают перспективы промышленного



**Рис.2** Блок-схема экспериментальной установки для лазерного синтеза нанопорошка: 1 – привод; 2 – мишень с исходным материалом; 3 – испарительная камера; 4 – вентилятор; 5 – циклон; 6 и 7 – фильтры; 8 – оптическое окно

использования для этих целей  $\text{CO}_2$ -лазера. В последние годы на рынке появились волоконные иттербиевые лазеры, имеющие высокий КПД (~30%), малые габариты и ресурс работы не менее 50000 часов. Кроме того, волоконные лазеры не расходуют газ и не требуют регулярного обслуживания.

Несмотря на очевидные преимущества, которыми обладают волоконные лазеры, их применение для лазерного синтеза нанопорошков пока еще не было исследовано ни у нас

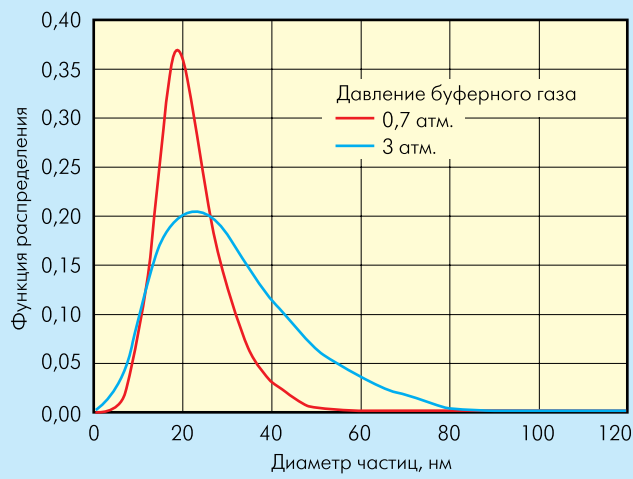


Рис.3 Распределение наночастиц YSZ, полученных при разном давлении воздуха в испарительной камере

в стране, ни за рубежом. Мы решили оценить возможности использования иттербиевого волоконного лазера ЛС-06 для синтеза наночастиц и сравнить технико-экономические показатели двух установок: на его основе и на основе CO<sub>2</sub>-лазеров. Нас интересовали результаты замены импульсно-периодического излучения лазера с длиной волны 10,6 мкм [4] непрерывным излучением лазера с длиной волны 1,07 мкм в производстве слабоагломерированных нанопорошков твердых электролитов YSZ. Кроме того, эксплуатационная производительность установки лазерного синтеза нанопорошков при оптимальных условиях ее работы покажет, обладает ли данное производство преимуществами перед другими, ранее разработанными технологиями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты по лазерному синтезу нанопорошков проводились на установке, блок-схема которой показана на рис.2. Лазерное излучение фокусировалось на мишень 2 через входное окно 8 испарительной камеры 3. Специальный привод 1 вращал мишень 2, передвигая ее линейно в горизонтальной плоскости так, чтобы лазерный пучок сканировал поверхность мишени с постоянной линейной скоростью, чем достигалось однородное срабатывание поверхности. Вентилятор 4 прокачивал воздух через камеру 3 и нес образовавшийся нанопорошок в циклон 5 и электрофильтр 6, где порошок собирался. Воздух очищался дополнительно в рукавном фильтре 7 и возвращался в камеру. Скорость потока газа над поверхностью мишени составляла ~15 м/с. Давление воздуха в испарительной камере менялось от 0,7 до 3 атм.

При проведении экспериментов использовался волоконный иттербиевый лазер ЛС-06 с диодной накачкой производства НТО "ИРЭ-Полюс". Лазер работал в режиме непрерывного излучения с длиной волны 1070 нм. Максимальная мощность составляла 600 Вт. Оптическая система Optoskand d25 f60/200 с фокусным расстоянием 200 мм обеспечивала плотность мощности на поверхности мишени  $\approx 4 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>.

Из имеющегося опыта мы знали, что данная схема является наиболее оптимальной и обеспечивает долговременную и непрерывную работу установки лазерного синтеза наночастиц. Для материала мишени были использованы микронные порошки оксида YSZ, предварительно спрессованные и спеченные. Испарение мишеней проводилось в атмосфере очищенного воздуха.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Опытные партии нанопорошков оксида YSZ, полученные в ходе проведенных экспериментов, были исследованы на электронном микроскопе JEOL-TEM (см. рис.1). Кривые распределения наночастиц по размерам представлены на рис.3. Рентгенофазовый анализ показал, что полученный нанопорошок однофазный, имеет 100%-ную кубическую структуру, в которой содержание Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет (9,5±0,5)% моль, что соответствует содержанию исходного материала мишени в пределах погрешности измерения. За 17 часов работы было приготовлено 325 г порошка из электрофильтра. С учетом выхода в рукавный фильтр 20% вещества усредненная производительность составляет 23 г/час.

Это на 30% превышает производительность, полученную при использовании импульсно-периодического CO<sub>2</sub>-лазера той же мощности [1]. При этом удельные затраты энергии на единицу массы произведенного нанопорошка по энергии излучения составляли 25 Вт·ч/г, что соответствуют лучшим мировым достижениям [4]. А по потреблению электроэнергии от сети результат превысил в 2–3 раза лучшие известные мировые достижения!

Предварительная оценка показала, что с учетом чрезвычайной легкости в эксплуатации лазера и стабильности параметров его излучения при двухсменной эксплуатации установки ее производительность составит порядка 330 г/день или 10 кг/месяц. То есть непрерывная работа установки в две-три смены позволит сделать экономически выгодным создание опытно-промышленной установки получения нанопорошков на основе более мощного волоконного лазера. Новая установка по своим конструктивным и технико-эксплуатационным показателям может значительно превзойти существующие отечественные и зарубежные установки синтеза нанопорошков для технологии ТОТЭ на основе CO<sub>2</sub>-лазеров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Котов Ю., Осипов В., Иванов М., и др. – ЖТФ, 2002, т.72, №11.
2. Котов Ю., Иванов М. – Вестник РАН, 2008, т.78, №9.
3. Kato M. Preparation of ultrafine particles of refractory oxides by gas-evaporation method – Japanese J. of Appl. Phys. 15, 1976.
4. Muller E., Oestreich Ch., Popp U. et al. – J.KONA – Powder and Particle. 1995, № 13. П.