



(51) МПК
C09D 5/33 (2006.01)
C09D 5/26 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C01F 11/46 (2006.01)
B64G 1/54 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09D 5/004 (2019.05); *C09D 5/26* (2019.05); *C09C 1/027* (2019.05); *C09C 3/06* (2019.05); *B82Y 30/00* (2019.05); *C01F 11/462* (2019.05); *B64G 1/54* (2019.05); *G02B 1/10* (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2019108514, 25.03.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.03.2019Дата регистрации:
09.10.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.03.2019

(45) Опубликовано: 09.10.2019 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

634050, г. Томск, пр. Ленина, 40, ТУСУР,
патентно-информационный отдел

(72) Автор(ы):

Михайлов Михаил Михайлович (RU),
 Юрьев Семен Александрович (RU),
 Лапин Алексей Николаевич (RU),
 Нецименко Виталий Владимирович (RU),
 Юрина Виктория Юрьевна (RU),
 Ващенко Илья Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Томский государственный
 университет систем управления и
 радиоэлектроники" (ТУСУР) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2678272 C1, 24.01.2019. RU
 2677173 C1, 15.01.2019. RU 2421490 C1,
 20.06.2011. RU 2574620 C1, 10.02.2016. EP
 2348075 B1, 11.11.2015. US 10100203 B2,
 16.10.2018.

**(54) СОЛНЕЧНЫЙ ОТРАЖАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА BaSO_4 , МОДИФИЦИРОВАННОГО
НАНОЧАСТИЦАМИ Al_2O_3**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в космической технике, в оптическом приборостроении, в строительной индустрии. Пигмент для покрытий класса «солнечные оптические отражатели» приготовлен из порошка сульфата бария, который модифицирован

наночастицами оксида алюминия в количестве 5 мас.%. Изобретение позволяет увеличить отражательную способность пигмента и уменьшить значение интегрального коэффициента поглощения a_s солнечного излучения с 0,062 до 0,035. 3 табл., 6 пр.



(51) Int. Cl.
C09D 5/33 (2006.01)
C09D 5/26 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C01F 11/46 (2006.01)
B64G 1/54 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C09D 5/004 (2019.05); *C09D 5/26* (2019.05); *C09C 1/027* (2019.05); *C09C 3/06* (2019.05); *B82Y 30/00* (2019.05); *C01F 11/462* (2019.05); *B64G 1/54* (2019.05); *G02B 1/10* (2019.05)

(21)(22) Application: 2019108514, 25.03.2019

(24) Effective date for property rights:
25.03.2019Registration date:
09.10.2019

Priority:

(22) Date of filing: 25.03.2019

(45) Date of publication: 09.10.2019 Bull. № 28

Mail address:

634050, g. Tomsk, pr. Lenina, 40, TUSUR,
patentno-informatsionnyj otdel

(72) Inventor(s):

Mikhajlov Mikhail Mikhajlovich (RU),
 Yurev Semen Aleksandrovich (RU),
 Lapin Aleksej Nikolaevich (RU),
 Neshchimenko Vitalij Vladimirovich (RU),
 Yurina Viktoriya Yurevna (RU),
 Vashchenkov Ilya Sergeevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
 obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
 obrazovaniya "Tomskij gosudarstvennyj
 universitet sistem upravleniya i radioelektroniki"
 (TUSUR) (RU)

(54) **SOLAR REFLECTOR BASED ON BaSO₄ POWDER, MODIFIED WITH NANOPARTICLES OF Al₂O₃**

(57) Abstract:

FIELD: astronautics.

SUBSTANCE: invention can be used in space engineering, in optical instrument-making, in construction industry. Pigment for coatings of the class "solar optical reflectors" is prepared from powder of barium sulphate, which is modified with nanoparticles

of aluminum oxide in amount of 5 wt%.

EFFECT: invention increases pigment reflectance and reduces integral absorption coefficient a_s solar radiation from 0,062 to 0,035.

1 cl, 3 tbl, 6 ex

Изобретение относится к устройствам, обеспечивающим высокую отражательную способность в широком спектральном диапазоне. Такими устройствами могут быть интегрирующие сферы оптических приборов, радиаторы терморегулирования космических аппаратов, окрашенные поверхности бытового и промышленного назначения. В таких устройствах на конструктивные поверхности наносят покрытия, предназначенные для максимального отражения солнечного электромагнитного излучения или искусственных источников света и поддержания температуры объектов, на которые они нанесены. Изобретение может быть использовано в космической технике, в оптическом приборостроении а также в строительной индустрии.

Порошки сульфата бария относятся к пигментам, которые перспективны для приготовления терморегулирующих покрытий, так как обладает большой шириной запрещенной зоны, что обеспечивает малое значение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (a_s). В сочетании с большой интегральной полусферической излучательной способностью в инфракрасной области спектра (ϵ) они обеспечивают малое значение отношения a_s/ϵ , что позволяет отнести их к перспективным пигментам для ТРП класса «оптические солнечные отражатели».

Уравнение теплового баланса КА определяется потоком поглощенной энергии электромагнитного излучения Солнца и потоком излученной энергии, поступающей через солнечные батареи и превращенной в электрический ток работающих приборов и устройств. Величина коэффициента a_s определяет площадь радиаторов терморегулирования КА согласно выражения:

$$Q_{\text{погл}} = Q_{\text{изл}}, \quad Q_{\text{погл}} = JS_{\text{погл}} a_s, \quad Q_{\text{изл}} = S_{\text{изл}} \epsilon \sigma T^4, \quad (1)$$

где $Q_{\text{погл}}$, $Q_{\text{изл}}$ - поглощенный и излученный КА поток энергии, J - интенсивность излучения Солнца, $S_{\text{погл}}$, $S_{\text{изл}}$ - поглощающая и излучающая площади, ϵ и σ - излучательная способность и постоянная Стефана - Больцмана, T - температура излучающей поверхности.

Коэффициент поглощения a_s рассчитывают по формуле:

$$a_s = 1 - R_s = 1 - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda \rho_\lambda d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda d\lambda = 1 - \sum_{i=1}^n \quad (2)$$

где R_s - среднеарифметическое значение коэффициента диффузного отражения, рассчитанное по 24 точкам на длинах волн, соответствующих равноэнергетическим участкам спектра излучения Солнца; I_λ - спектральная интенсивность излучения солнца; $(\lambda_1 - \lambda_2)$ - спектральный диапазон излучения Солнца; n - число точек на шкале длин волн, в которых рассчитывали значения коэффициента диффузного отражения.

Для уменьшения поглощенной энергии $Q_{\text{погл}}$ необходимо уменьшать коэффициент поглощения a_s , определяемый спектром диффузного отражения, т.е. необходимо увеличить коэффициент отражения по всему спектру или в отдельных его частях. Увеличение коэффициента отражения может быть достигнуто изменением гранулометрического состава порошка пигмента и уменьшением концентрации примесей - повышением чистоты.

Известны различные способы уменьшения интегрального коэффициента поглощения пигментов и ТРП, изготовленных на их основе.

Способ №1

Изобретение относится к химической промышленности и может быть использовано при изготовлении красок, т.е. таких же покрытий. Пигментный композит содержит

основу из диоксида титана и слою оксидов циркония и алюминия [Патент РФ №2135536]. Полученную суспензию нагревают до 46-50°C. Частицы TiO₂ диспергируют в воде, добавляют диспергатор (гексаметафосфат натрия)], добавляют раствор H₂SO₄ для поддержания pH от 7 до 9. Вводят раствор сульфата циркония. Осаждают 0,1-2,5% гидроксида циркония от массы TiO₂ в пересчете на ZrO₂. Добавляют водный раствор NaOH для поддержания pH от 7 до 9. Вводят водный раствор алюмината натрия. Осаждают 3,5-4% гидроксида алюминия от массы TiO₂ в пересчете на Al₂O₃. Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат при 110°C. Измельчают.

Пигментный композит имеет улучшенные оптические свойства по сравнению с исходным пигментом диоксида титана, такие, как рассеяние, блеск, яркость и цвет. Недостатком данного способа является большое число операций: нанесение слоев диоксида циркония и алюминия на поверхность частиц пигмента, их прогрев, добавление серной кислоты для создания необходимого pH раствора, введение водного раствора алюмината натрия, осаждение гидроксида алюминия, фильтрование, промывка и сушка раствора.

Способ №2

Изобретение относится к пигментному рутильному диоксиду титана, к способу его получения и может быть использовано в производстве красок, пластмасс и слоистых пластинок на бумажной основе. Сущность изобретения заключается в пигменте, состоящем из частиц диоксида титана с осажденными на них оксидом церия в количестве 0,01-1 масс. % и плотным аморфным диоксидом кремния в количестве 1-8 масс. % от количества диоксида титана [Патент РФ №2099372]. Пигмент может быть дополнительно покрыт гидроксидом алюминия в количестве 2-4 мас. % от количества диоксида титана. Далее добавляют водорастворимый силикат в количестве 1-6 мас. % и минеральную кислоту для осаждения, по крайней мере, при pH 8 плотного аморфного диоксида кремния, при этом шлам непрерывно перемешивают и поддерживают температуру 60-100°C на протяжении всего процесса осаждения. Дополнительно к шламу добавляют водный раствор алюмината натрия и серную кислоту для осаждения гидроксида алюминия. Пигмент по изобретению обладает улучшенной прочностью, улучшенной устойчивостью к фотохимическому разложению.

Недостатком способа №2 является многоступенчатость химических реакций и большое число реагентов, необходимых для их осуществления, а также отсутствие данных по качеству наносимых слоев на поверхность зерен порошков диоксида титана, что не позволяет определить целесообразность нанесения последующих слоев, после нанесения предыдущих. Например, после нанесения слоя CeO₂ оптические свойства полученной композиции не определялись и не была доказана необходимость нанесения еще слоя SiO₂, а после нанесения слоя ZrO₂ оптические свойства и фото- и радиационная стойкость полученной композиции не определялись и не была доказана необходимость нанесения еще слоя Al₂O₃.

Отражательную способность и радиационную стойкость порошков - пигментов можно увеличить путем удаления с их поверхности физически и химически сорбированных газов и осаждения вместо них молекул кислорода. Для удаления сорбированных газов достаточно прогрева порошков при температуре, обеспечивающей преодоление сил притяжения молекул и разрыв химических связей. Температура десорбции физически сорбированных газов для различных комбинаций молекула газа - тип порошка различная и составляет несколько сотен градусов. Для химически сорбированных газов она выше и колеблется от 400°C до 800°C для различных комбинаций молекула газа - тип порошка [Волькенштейн Ф.Ф. Физикохимия

поверхности полупроводников. М: Наука, 1973, 340 с.]. Для осаждения на поверхности и насыщения поверхностных слоев порошков молекулами кислорода достаточно осуществить такой прогрев на воздухе при атмосферном давлении.

Способ №3

5 Разработана композиция [Reflective Coating Composition. Application: 2008150546/15, 19.12.2008. Effective date for property rights: 19.12.2008. Inventor(s): Zhabrev V.A., Kuznetsova L.A., Efimenko L.P. et. al. Proprietor(s): Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut khimiisilikatov imeni I.V. Grebenshchikova (IKhS RAN)] для получения светостойкого отражающего покрытия, включающая в качестве наполнителя механическую смесь
10 оксидов металла ZrO_2 (30-55 мас. %) и MgO (25-35 мас. %) с размером частиц 80-120 нм, в качестве связующего - жидкое стекло (20-25 мас. %). Недостатком данной композиции является то, что пигмент полностью на 100% состоит из наночастиц, стоимость которых во много раз превышает стоимость этих же соединений с частицами микронных
15 размеров. Нанопорошки используются не эффективно с точки зрения повышения светостойкости, поскольку для этих целей достаточно несколько процентов наночастиц от массы пигмента, который они обволакивают, создавая слои, выступающие в качестве центров релаксации первичных дефектов, образованных облучением.

Способ №4

20 Известен способ получения пигмента на основе микро - и нанопорошков оксида алюминий [Пигмент на основе микро- и нанопорошков оксида алюминия. Патент РФ №2533723 от 20.09.2014]. Изобретение относится к составам пигментов для белых красок и покрытий, в том числе для терморегулирующих покрытий, используемых в области пассивных методов терморегулирования объектов, а именно для
25 терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Изобретение может быть использовано в космической технике, в строительной индустрии, а также в химической, пищевой, легкой и других отраслях промышленности для термостатирования устройств или технологических объектов.

30 Оксид алюминия относится к пигментам, которые особенно перспективны для приготовления терморегулирующих покрытий, так как имеет большую ширину запрещенной зоны ($E_g > 6$ эВ), поэтому не поглощает значительную часть ультрафиолетового излучения и обладает низким коэффициентом поглощения солнечного излучения α_s и большой излучательной способностью в инфракрасной области спектра ϵ .

35 Пигмент получают путем перемешивания смеси, содержащей 4,0 мас. % нанопорошка Al_2O_3 и 96,0 масс. % микророшка оксида алюминия в магнитной мешалке с добавлением дистиллированной воды, выпаривания полученного раствора в сушильном шкафу при $150^\circ C$ в течение 6 часов, перетирания в агатовой ступке и прогрева при температуре $800^\circ C$ в течение 2 часов, повторного перетирания в агатовой ступке.

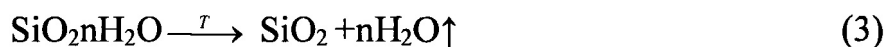
Способ №5

40 Известен способ выбора модификатора для пигмента ZrO_2 на основании измерений диэлектрической проницаемости соединений, в качестве которых могут выступать порошки Al_2O_3 , SrO , MgO , SiO_2 , $SrNO_3$ [Способ выбора модификатора для пигментов светоотражающих покрытий. Патент РФ №2160295 от 10.12.2000 по заявке №98114045
45 от 10.07.1998]. Этот способ позволяет обоснованно выбрать тип модификатора.

Способ №6

Известен способ получения модифицированного пигмента путем нанесения на поверхность зерен и гранул ZrO_2 методом мономолекулярного наслаивания монослоя

SiO₂ в реакции разложения SiCl₄ [Известия АН СССР Неорганические материалы, 1990, т. 26, №9, с. 1889-1892]. Недостатком данного способа являются технологические сложности его осуществления, так получение частиц SiO₂ осуществляется в две стадии: разложение тетрахлорида кремния по реакции (2); дегидратация полученного диоксида кремния путем прогрева при температуре 670°C по реакции:



Кроме того, при наращивании нескольких слоев нарушается сплошность пленки во время дегидратации, что отражается на оптических свойствах пигмента и его стойкости к облучению.

Способ №7

Известен способ получения пигмента для светоотражающих покрытий, содержащий смесь частиц оксида алюминия микронных размеров с наночастицами оксида алюминия [Пигмент на основе микро- и нанопорошков оксида алюминия. Заявка на изобретение №2013101407 от 10.01.2013]. Интегральный коэффициент поглощения образцов уменьшается с увеличением концентрации наночастиц Al₂O₃ от нуля до 3 мас. %, а в диапазоне концентрации 7-30 мас. % увеличивается.

Таблица 1. Зависимость интегрального коэффициента поглощения a_s смесей

микropорошка Al₂O₃ с нанопорошком Al₂O₃ от концентрации наночастиц

C, масс. %	0	0,5	1	3	5	7	10	20	30
a_s	0,2	0,2	0,195	0,19	0,19	0,193	0,195	0,195	0,195

Полученное уменьшение значения коэффициента поглощения при C=(0,5÷3 мас. %) определяются тем, что добавка наночастиц к микropорошку приводит к увеличению коэффициента диффузного отражения смеси из-за увеличения коэффициента рассеяния на более мелких наночастицах по сравнению с микрочастицами [Розенберг Г.В. Успехи физических наук, 1969, т. 91, №4, с. 569-585]. При дальнейшем увеличении концентрации наночастицы не осаждаются на поверхности зерен и гранул из-за ее заполнения, поэтому катионы алюминия диффундируют в решетку диоксида циркония и создают центры поглощения, что приводит к увеличению интегрального коэффициента поглощения a_{s0} .

Способ №8

Разработан способ повышения радиационной стойкости порошков диоксида циркония, модифицированных собственными наночастицами ZrO₂ [Пигмент на основе микро- и нанопорошков диоксида циркония. Патент РФ №2532434 от 08.09.2014]. Способ заключается в приготовлении смеси микropорошка диоксида циркония и нанопорошка диоксида циркония, содержащей 5-7 масс. % нанопорошка ZrO₂ и 93-95 масс. % микropорошка ZrO₂, которую перемешивают в магнитной мешалке с добавлением дистиллированной воды, полученный раствор выпаривают в сушильном шкафу при 150°C в течение 6 часов, перетирают в агатовой ступке и прогревают при температуре 800°C в течение 2 час. После прогрева полученную смесь повторно перетирают в агатовой ступке, добавляют поливиниловый спирт, наносят на металлические подложки для исследования радиационной стойкости.

Результаты расчетов интегрального коэффициента поглощения по экспериментально полученным спектрам диффузного отражения не модифицированного и модифицированного порошков показывают что концентрации наночастиц 5-7 масс. %

является оптимальной. Интегральный коэффициент поглощения образцов уменьшается с увеличением концентрации наночастиц ZrO_2 от нуля до 5-7 мас. %, а в диапазоне концентрации 10-20 мас. % увеличивается.

Таблица 2. Зависимость интегрального коэффициента поглощения a_s от концентрации наночастиц (С) ZrO_2 в порошке ZrO_2 микронных размеров

С, масс.%	0	1	3	5	7	10	20
a_s	0,147	0,142	0,140	0,133	0,136	0,140	0,145

Эффективность модифицирования, определяемая отношением коэффициента поглощения a_s не модифицированного порошка (0,147) к его наименьшему значению после модифицирования (0,133 при С=5 масс. %), составляет 1,1. Недостатком этого способа является низкая эффективность модифицирования для уменьшения интегрального коэффициента поглощения a_s . Данный способ выбран в качестве прототипа

В предлагаемом изобретении с целью увеличения отражательной способности и уменьшения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения осуществлено модифицирование пигмента $BaSO_4$ наночастицами Al_2O_3 различной концентрации и произведен выбор оптимального значения концентрации по величине интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения.

Пример 1

К порошку $BaSO_4$ добавляют дистиллированную воду, перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$, перетирают в фарфоровой чашке, охлаждают до комнатной температуры, прогревают 2 час при $T=800^\circ C$, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, равном 1 МПа.

Пример 2

К порошку $BaSO_4$ добавляют наночастицы Al_2O_3 в количестве 1 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$, перетирают в фарфоровой чашке, охлаждают до комнатной температуры, прогревают 2 час при $T=800^\circ C$, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, равном 1 МПа.

Пример 3

К порошку $BaSO_4$ добавляют наночастицы Al_2O_3 в количестве 3 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$, перетирают в фарфоровой чашке, охлаждают до комнатной температуры, прогревают 2 час при $T=800^\circ C$, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, равном 1 МПа.

Пример 4

К порошку $BaSO_4$ добавляют наночастицы Al_2O_3 в количестве 5 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$, перетирают в фарфоровой чашке, охлаждают до комнатной температуры, прогревают 2 час при $T=800^\circ C$, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в

металлические подложки при малом давлении, равном 1 МПа.

Пример 5

К порошку $BaSO_4$ добавляют наночастицы Al_2O_3 в количестве 7 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$, перетирают в фарфоровой чашке, охлаждают до комнатной температуры, прогревают 2 час при $T=800^\circ C$, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, равном 1 МПа.

Пример 6

К порошку $BaSO_4$ добавляют наночастицы Al_2O_3 в количестве 10 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$, перетирают в фарфоровой чашке, охлаждают до комнатной температуры, прогревают 2 час при $T=800^\circ C$, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, равном 1 МПа.

Регистрируют спектрофотометром промышленного изготовления спектры диффузного отражения в диапазоне 0,2-2,5 мкм полученных в примерах 1-6 образцов. По полученным спектрам рассчитывают интегральный коэффициент поглощения a_s с использованием выражения (2).

Результаты расчетов зависимости коэффициента поглощения a_s от концентрации наночастиц Al_2O_3 в порошке $BaSO_4$ приведены в таблице 3.

Таблица 3. Зависимость интегрального коэффициента поглощения a_s от концентрации наночастиц Al_2O_3 в модифицированном порошке $BaSO_4$

№ порошка	1	2	3	4	5	6
С, масс.%	0	1	3	5	7	10
a_s	0,062	0,045	0,046	0,035	0,067	0,072

Из таблицы следует, что значения a_s модифицированных порошков - пигментов $BaSO_4$ при различной концентрации наночастиц Al_2O_3 существенно отличаются.

Наименьшим значением обладают порошок №4, модифицированный наночастицами Al_2O_3 с концентрацией 5 масс. %. Уменьшение значения коэффициента поглощения a_s порошка №4 по сравнению с не модифицированным порошком №1 составляет 1,77 раз.

Таким образом, предлагаемый в качестве пигмента терморегулирующих покрытий порошок $BaSO_4$, модифицированный наночастицами Al_2O_3 при концентрации 5 масс. % обладает существенно меньшей величиной интегрального коэффициента поглощения по сравнению с не модифицированным порошком.

(57) Формула изобретения

Пигмент для покрытий класса «солнечные оптические отражатели», приготовленный из порошка сульфата бария, отличающийся тем, что с целью уменьшения интегрального коэффициента поглощения a_s порошок модифицирован наночастицами оксида алюминия в количестве 5 мас.%, чтобы значение интегрального коэффициента поглощения уменьшилось от 0,062 до 0,035.