

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **14776**

(13) **С1**

(46) **2011.08.30**

(51) МПК

C 01G 9/02 (2006.01)

C 22B 19/34 (2006.01)

(54)

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА
ОКСИДА ЦИНКА**

(21) Номер заявки: а 20091444

(22) 2009.10.14

(43) 2011.06.30

(71) Заявители: Государственное научное учреждение "Институт порошковой металлургии"; Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(72) Авторы: Судник Лариса Владимировна; Подденежный Евгений Николаевич; Бойко Андрей Андреевич (ВУ)

(73) Патентообладатели: Государственное научное учреждение "Институт порошковой металлургии"; Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(56) ШАПОРЕВ А.С. и др. // ISJAEЕ. - 2007. - № 1. - С. 44-47.
EP 0473621 A1, 1992.
SU 1745679 A1, 1992.
RU 2019511 C1, 1994.
RU 2154027 C1, 2000.

(57)

Способ получения наноразмерного порошка оксида цинка, при котором готовят водную смесь гидратированного азотнокислого цинка и водорастворимых фруктозы или сахарозы и осуществляют синтез - горение в микроволновой печи в условиях СВЧ-обработки при мощности 800 Вт и частоте излучения 2,45 ГГц до образования порошка оксида цинка.

Изобретение относится к производству оксидных керамических порошков, в частности порошка оксида цинка, и может использоваться как исходное сырье для создания цинкооксидных материалов.

Оксид цинка является многофункциональным полупроводниковым материалом и привлекает внимание исследователей в связи с обширной сферой возможных применений. Материалы на основе ZnO могут быть использованы в качестве компонентов газовых сенсоров, катализаторов, прозрачных проводников, люминесцентных материалов, солнечных батарей, полупроводниковых устройств, УФ-лазеров, пьезоэлектрических устройств.

Известно, что порошки высокой дисперсности обладают улучшенными технологическими свойствами: спекаемостью, прессуемостью, формуемостью, текучестью [1]. Ультрадисперсный и наноструктурированный порошок оксида цинка получают разными способами (гидротермальным, электрохимическим, ростовым через газовую фазу, термическим разложением кислородсодержащих солей цинка). Однако известные способы трудоемки, требуют сложного аппаратного оснащения, нерентабельны в условиях массового производства. Поэтому "крупномасштабное" использование данного класса материалов (например, в фотокатализе) требует разработки простых, эффективных и дешевых способов синтеза наноразмерных порошков ZnO.

ВУ 14776 С1 2011.08.30

ВУ 14776 С1 2011.08.30

Известен способ получения ультрадисперсного порошка оксида цинка при термической обработке соли цинка - азотнокислого цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, растворенного в дистиллированной воде при соотношении: 20 г соли на 50 мл H_2O [2]. Далее раствор нагревается до кипения и в него добавляется пенообразователь Methocel K100M и стабилизатор пены Техасо N150 при определенном соотношении компонентов. Затем раствор помещается в сушильный шкаф, нагретый до $120\text{ }^\circ\text{C}$, где он кипит и формирует устойчивую твердую пену с катионами цинка, встроенными в ее структуру. Пена затем нагревается до $700\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в муфельной печи и выдерживается при этой температуре 6 минут. При такой термообработке углерод выгорает и в результате формируется порошок ZnO с удельной поверхностью $3,1\text{ м}^2/\text{г}$.

Недостатками известного процесса являются: многоэтапность (растворение соли в воде, нагрев смеси до кипения, пенообразование, стабилизация пены, кипение и образование пены в термошкафу, последующий нагрев пены до $700\text{ }^\circ\text{C}$ для выгорания углеродсодержащих соединений - пенообразователя и стабилизатора пены), длительность процесса (несколько часов), большие затраты электроэнергии на кипение, выгорание углерода, формирование кристаллического порошка оксида цинка. Кроме того, в результате образуется порошок микронных размеров с небольшой удельной поверхностью ($3,1\text{ м}^2/\text{г}$).

Процесс синтеза порошка оксида цинка с использованием нитрата цинка и мочевины в качестве горючего вещества описан в работе [2]. В результате прокаливании смеси ингредиентов при температуре выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ были получены порошки ZnO с размерами частиц около $400\text{-}500\text{ нм}$. Данный процесс является малопроизводительным и ограничивается использованием лишь при проведении исследовательских работ.

Известен способ получения наноструктурированного порошка оксида цинка, при котором к раствору лимоннокислой соли цинка приливают этиленгликоль и смесь нагревают до температуры $130\text{ }^\circ\text{C}$ для получения полимерного соединения. Далее полимерную смолу нагревают на воздухе до температуры $900\text{ }^\circ\text{C}$ и в результате получают наноструктурированный, легко диспергирующийся порошок оксида цинка [4]. Способ является длительным из-за многоэтапности, малопроизводительным, экологически небезопасным из-за применения полимерных материалов.

Известен разработанный новый метод получения нанокристаллических порошков ZnO путем термосинтеза (горения) глицина в качестве топлива и нитрата цинка в качестве окислителя, взятых в стехиометрическом отношении. При смешивании исходных материалов получен шликер с высокой однородностью. Полученный прекурсор поджигался при комнатной температуре, в результате чего получали сухой, рыхлый и объемный порошок ZnO [5].

Данный способ характеризуется сложностью исполнения и длительностью процесса.

Метод горения для получения порошка оксида цинка описан также в работе [6]. В качестве топлива были использованы металлический цинк и глицин, а нитрат цинка - как окислитель. Реагенты прессовали в компактные таблетки и поджигали с помощью запального агента (смеси Mg и Fe_3O_4). Температура горения и свойства получаемого продукта в значительной степени зависят от состава реагентов. В результате получены порошки, состоящие из агломерированных частиц с большим разбросом по размерам со стержнеподобной структурой или в виде тетрагональных коротких волокон.

Известен способ получения нанопорошка ZnO методом горения геля. В качестве окислителя используется смесь азотнокислого цинка с азотной кислотой, а в качестве горючего - глицин, мочевина или лимонная кислота. После смешивания ингредиентов смесь нагревают до температуры $400\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$, причем оптимальными условиями для получения наноразмерных порошков ZnO были определены использование в качестве топлива лимонной кислоты, отношение топливо/азотнокислый цинк = $0,5$, нейтральное значение pH и температура обжига - $500\text{ }^\circ\text{C}$. В результате получен порошок оксида цинка с частицами размером около 30 нм [7].

Для получения однородного порошка оксида цинка без примесей посторонних фаз и осуществления экзотермической реакции с определенной скоростью необходим точный выбор соотношения окислителя и горючего. Неправильное соотношение нитрата к топливу приводит к образованию вредных смесей из промежуточных фаз или отсутствию реакции горения. Топливо должно реагировать медленно и действовать как комплексообразователь для катионов. Комплексы повышают растворимость металлического катиона и предотвращают нежелательную кристаллизацию во время испарения адсорбированной воды [6, 7].

Задачей изобретения является достижение наноразмерности готового продукта синтеза порошка оксида цинка при одновременно энергосберегающем эффекте.

Наиболее близким по достигнутому результату и технической сущности к заявляемому способу является синтез оксида цинка по способу [8].

Предварительно подготавливается смесь $Zn(NO_3)_2$ с избытком (80-99 %) $NaCl$. Процесс синтеза оксида цинка происходит в микроволновой печи при обработке смеси в течение 1-10 мин. Экспериментально установлено, что порошки, синтезированные при относительно высоких концентрациях нитрата цинка (более 5 %) и достаточно длительном синтезе, характеризуются относительно большим размером отдельных кристаллитов ZnO (100-150 нм) и низкой удельной поверхностью ($\sim 1-4 \text{ м}^2/\text{г}$). Уменьшение продолжительности синтеза и снижение концентрации $Zn(NO_3)_2$ в исходной смеси до 1 % способствуют уменьшению размера частиц в получаемых порошках до 45-60 нм. Однако по данным рентгеновской микроскопии установлено, что в этом случае синтезированные порошки содержат значительные количества микротрубок ZnO . Кроме того, процесс синтеза отличается малой производительностью, а полученный порошок ZnO необходимо отмывать от хлорида натрия, т.е. включается дополнительная операция в общую технологическую цепочку получения порошка. Кроме того, после промывки порошок опять подвергают сушке.

Поставленная задача решается при синтезе порошка оксида цинка из гидратированного азотнокислого цинка и водорастворимых фруктозы или сахарозы в условиях СВЧ-обработки при мощности 800 Вт и частоте излучения 2,45 ГГц до образования порошка оксида цинка. Прекурсор, состоящий из $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, фруктозы или сахарозы и дистиллированной воды, помещается в стакан из термостойкого стекла, перемешивается и в стакане помещается внутрь микроволновой печи на подставку из термостойкого стекла. Далее включается СВЧ-излучение мощностью 800 Вт, частотой излучения 2,45 ГГц, в условиях вращения контейнера из термостойкого стекла с приготовленной смесью. Время обработки - 10 мин. В результате происходящих в смеси под воздействием СВЧ-излучения термохимических процессов формируется рыхлый пенообразный продукт, представляющий собой, по данным РФА, нанокристаллический порошок ZnO . При СВЧ-нагреве генерация теплоты происходит внутри самого нагреваемого материала. Если при термических процессах с использованием традиционных источников нагрева энергия расходуется на нагрев элементов конструкции печи и окружающей среды, то в СВЧ-печи почти вся энергия идет на термические и химические процессы внутри загрузки (суспензии), а тигель нагревается незначительно. Таким образом, потери энергии значительно снижаются, а время прохождения реакции синтеза значительно сокращается, а порошок не имеет посторонних примесей, т.к. при его получении используется лишь одна операция - обработка концентрированными потоками СВЧ-энергии.

При сокращении времени обработки менее 10 мин не полностью происходит синтез во всем объеме материала. Превышение времени свыше 10 мин нецелесообразно, т.к. процесс синтеза завершен, а дальнейший нагрев приводит лишь к взаимодействию нанопорошков друг с другом, образованию плотных конгломератов труднодиспергируемых частиц, а также к росту зерен частиц.

Ниже приведены примеры выполнения изобретения.

Пример 1

К 11,750 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ХЧ, ГОСТ 5106-77, добавляем 2-6 грамм фруктозы 100 % кристаллической (ТУ РБ 100947064.014) и 50-80 мл дистиллированной воды. Размешиваем до полного растворения сухой массы. Полученную суспензию ставим в СВЧ-печь при мощности излучения 800 Вт на 10 минут. Под воздействием электромагнитных волн происходит испарение воды, увеличивается скорость химической реакции между азотнокислым цинком и фруктозой, в результате которой за 1,5-2 мин образуется вспененный продукт коричневого цвета, который далее подвергается воздействию СВЧ-энергии путем ее непосредственного поглощения, в результате чего продукт нагревается до температуры порядка 500-600 °С, остаточный углерод выгорает, а промежуточный продукт кристаллизуется и превращается в наноструктурированный порошок ZnO белого цвета.

Пример 2

Смешиваем 11,75 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ХЧ, ГОСТ 5106-77; добавляем 2-6 г сахарозы (ТУ 9197-114-54904577-04) и 50-80 мл дистиллированной воды. Размешиваем до полного растворения сухой массы. Полученный золь ставим в СВЧ-печь на 10 минут. Под воздействием электромагнитных волн происходят термохимические реакции, в результате которых формируется нанодисперсный порошок ZnO белого цвета.

Полученный порошок может использоваться как непосредственно после синтеза, так и после его хранения в течение длительного времени. Порошок не содержит вредных примесей, отличается наноразмерностью, частицы имеют диаметр около 50 нм. Процесс синтеза не превышает 10 мин, что характеризует процесс как энергосберегающий, т.е. связанный с сокращением потребления топлива при массовом применении СВЧ-обработки и времени прохождения реакции синтеза.

Источники информации:

1. Сороков А.И., Грибкова Л.В., Рябинова З.Я. Виброгранулирование синтетических цеолитов // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. - Л.: Наука, 1971. - С. 65-69.
2. США 609323, 2000.
3. V.C. de Sousa, M.R. Morelli and Ruth H.G. Kiminami. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics // Ceramic International. - 26. - 2000. - 561-564.
4. S.A.M. Lima, F.A. Sigoli, M.R. Davolos, M. Jafelicci Jr. Europium(III) - containing zinc oxide from Pechini method // Journal of Alloys and Compounds. - 344. - 2002. - 280-284.
5. C.-C. Hwang and T.-Y. Wu. Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method // Materials Science and Engineering. - B111. - 2004. - 197-206.
6. Cheng-Shiung Lin, Chyi-Ching Hwang, Wei-Hua Lee and Wei-Yin Tong. Preparation of zinc oxide (ZnO) powders with different types of morphology by a combustion synthesis method // Materials Science and Engineering: B. - 2007. - V. 140, № 1-2. - P. 31.
7. N. Riahi-Nooria, R. Sarraf-Mamooryb, P. Alizadehb and A. Mehdikhanic. Synthesis of ZnO nano powder by a gel combustion method // Journal of Ceramic Processing Research. - Vol. 9. - 2008. - No. 3. - P. 246-249.
8. Загоржевский В.В. Микроволновой синтез оксида цинка в солевых матрицах: Сборник тезисов докладов студенческой научно-практической конференции Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 23 января 2007 г. - С. 21 (прототип).