



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112400** (13) **U**  
(51) МПК (2016.01)  
**B22F 9/24** (2006.01)  
**C01G 9/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2016 07474</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Діденко Ольга Захаріївна (UA),</b> <b>Срижак Петро Євгенович (UA),</b> <b>Космамбетова Гульнара Радіївна (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>08.07.2016</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>12.12.2016</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В.</b> <b>ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ</b> <b>АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,</b> проспект Науки, 31, м. Київ, 03028 (UA)
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>12.12.2016, Бюл.№ 23</b>	

**(54) СПОСІБ СТАБІЛІЗАЦІЇ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ ЦИНКУ КОНТРОЛЬОВАНОГО РОЗМІРУ НА ПОВЕРХНІ ОКСИДУ МАГНІЮ**

**(57) Реферат:**

Спосіб стабілізації наночастинок оксиду цинку контрольованого розміру менше 7 нм на поверхні оксиду магнію шляхом осадження попередньо сформованих наночастинок оксиду цинку зі спиртового колоїдного розчину на оксид магнію з подальшим фільтруванням, промивкою, сушкою, прожарюванням. Розмір колоїдних наночастинок ZnO регулюють шляхом визрівання колоїдних наночастинок ZnO за температури від 30 до 60 °C та з часом визрівання від 10 до 60 хв.

UA 112400 U



Корисна модель належить до нанотехнології, до способу приготування двокомпонентних систем на основі наночастинок оксиду цинку контрольованого розміру, що стабілізовані на поверхні оксиду магнію, та може бути використана в хімічній, нафтохімічній, косметичній, фармацевтичній промисловості як каталізатори, фотокаталізатори, сенсорні покриття, захисні ультрафіолетові фільтри тощо [1-6].

Широко вживані каталізатори та фотокаталізатори, що містять як активний компонент оксид цинку. Проте, активність таких каталізаторів визначається не лише їх хімічною природою, а й структурними та текстурними характеристиками. Однією з умов досягнення високої активності каталізатора є велика питома поверхня активного компонента. Збільшення питомої поверхні та запобігання агрегації частинок активного компонента каталізатора досягається зменшенням розміру частинок та нанесенням їх на пористий інертний носій. Як носій для наночастинок ZnO найбільш придатним є MgO, що є хімічно інертним до ZnO та в багатьох каталітичних процесах. Крім цього MgO характеризується більш широкою забороненою зоною ніж ZnO і є прозорим для видимого світла, що дозволяє ідентифікувати спектри ZnO при дослідженні каталізаторів методом електронної спектроскопії дифузійного відбиття [7].

Окрім певних структурних та текстурних характеристик, наночастинок ZnO із розміром менше 7 нм притаманний прояв ними аномальних фізико-хімічних властивостей порівняно з масивними об'єктами такого саме хімічного складу. Зокрема змінюється температура плавлення, електронні, магнітні, оптичні, каталітичні властивості тощо. Такі унікальні властивості наночастинок, що зумовлені квантово-розмірним ефектом, сукупно з великою питомою поверхнею відкривають широкі можливості застосування нанорозмірних матеріалів в багатьох галузях, зокрема в каталізі. Саме ZnO є одним з небагатьох широкозонних напівпровідникових оксидів, що виявляють квантово-розмірні ефекти при розмірі частинок менше 7 нм. Отже вміст активного компонента ZnO у формі нанорозмірних частинок може сприяти підвищенню активності каталізатора. Контрольоване варіювання розміру наночастинок ZnO відкриває можливості створення каталізаторів із заданими властивостями, як результат прояву квантово-розмірних ефектів наночастинок активного компонента із розміром в діапазоні до 7 нм.

Відомі способи отримання нанорозмірних частинок оксиду цинку шляхом синтезу їх стабільних колоїдних розчинів.

Відомий спосіб синтезу колоїдного розчину наночастинок оксиду цинку з характерним розміром 5-8 нм у неполярному розчиннику [8], що включає нагрів реакційної суміші олеїламіну, олеїнової кислоти та неорганічного цинквмісного прекурсора (нітрат цинку) в інертній атмосфері, ізотермічну витримку, додавання полярного розчинника, відокремлення зкоагульованих наночастинок центрифугуванням та редиспергування (розчинення) осаду у неполярному розчиннику. Недоліком відомого способу є енерговитратність через нагрів реакційної суміші до 80-100 °C протягом 15-30 хв. з подальшою ізотермічною витримкою за температури 150-320 °C протягом 60-240 хв; крім того спосіб включає додавання у вихідну реакційну суміш дифенілового етеру та гексадекану, а на стадії очистки та формування колоїдного розчину застосування ацетону та гептану.

Відомий золь-гель метод синтезу колоїдних наночастинок ZnO [9], що включає змішування порошку прекурсору оксиду цинку (ацетат цинку дигідрат,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) зі спиртовим розчином лугу (гідроксид калію, розчинений у метанолі), утворення колоїдних наночастинок ZnO як результат реакції за температури 60 °C та визрівання їх за різної температури (-10. 25 та 60 °C) до середнього розміру у діаметрі в інтервалі 1-100 нм. Також відомий метод демонструє залежність розміру наночастинок ZnO не лише від температури визрівання колоїдного розчину, а й від концентрації KOH, співвідношення реагентів в реакційній суміші та часу визрівання. Недоліком відомого способу є утворення осаду в результаті додавання порошку прекурсору оксиду цинку до спиртового розчину лугу, лише після розчинення якого починається формування колоїдних наночастинок ZnO, що ускладнює контроль за ростом та розміром наночастинок оксиду цинку.

Відомий спосіб синтезу стабільного колоїдного розчину наночастинок ZnO із розміром приблизно 5 нм [10], що включає приготування розчинів ацетату цинку і гідроксиду натрію розчиненням наважок цих сполук в пропанолі-2 за температури приблизно 50 °C; охолодження приготованих розчинів до 0 °C; змішування охолоджених розчинів додаванням по краплях розчину лугу до розчину ацетату цинку протягом 1 хв. при постійному перемішуванні; визрівання колоїдного розчину наночастинок ZnO протягом 2 год. за температури 65 °C. У відомому способі вказується, що найбільш стійкі колоїдні наночастинок ZnO утворюються за умом надлишку ацетату цинку в реакційній суміші та при використанні пропанолу-2 як розчинника. Також відомий метод демонструє залежність розміру наночастинок ZnO від концентрації реагентів,

температури та часу визрівання колоїдного розчину. Недоліком відомого способу і наведених вище є те, що вони застосовані лише для приготування рідких колоїдних розчинів наночастинок оксиду цинку, а не твердофазних систем з нанесеними наночастинами ZnO.

Відомий спосіб приготування двокомпонентних оксидних наносистем ZnO/MgO [11], що включає приготування розчинів в метанолі ацетату цинку дигідрату і гідроксиду натрію за температури 60 °C; повільне додавання розчину лугу до розчину ацетату цинку дигідрату при постійному перемішуванні; визрівання колоїдного розчину наночастинок ZnO при постійному перемішуванні протягом 2 год. за температури 60 °C; додавання порошку MgO до спиртового колоїдного розчину наночастинок ZnO у ваговому співвідношенні ZnO: MgO=1:20 з подальшим фільтруванням, сушкою та прожарюванням. Недоліком даного способу є неконтрольованість процесу утворення наночастинок ZnO із середнім розміром 10 нм і більше, що перевищує межу прояву квантово-розмірних ефектів.

Найближчим аналогом до способу, що запропоновано, є спосіб стабілізації наночастинок оксиду цинку на поверхні оксиду магнію, що включає осадження попередньо сформованих наночастинок оксиду цинку на оксид магнію шляхом додавання колоїдного розчину наночастинок ZnO в пропанолі-2 до охолодженої суспензії носія MgO в пропанолі-2 за температури 0-4 °C та перемішування протягом 15-20 хв. з подальшим фільтруванням, промивкою, сушкою, прожарюванням. Спосіб забезпечує отримання двокомпонентних оксидних систем ZnO/MgO із вмістом приблизно 1 % нанорозмірних частинок ZnO, розмір яких менше 7 нм і визначається розміром наночастинок ZnO в колоїдному розчині [12].

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу стабілізації наночастинок оксиду цинку контрольованого розміру до 7 нм на поверхні оксиду магнію.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі стабілізації наночастинок оксиду цинку контрольованого розміру менше 7 нм на поверхні оксиду магнію включає осадження попередньо сформованих наночастинок оксиду цинку зі спиртового колоїдного розчину на оксид магнію з подальшим фільтруванням, промивкою, сушкою, прожарюванням, згідно з корисною моделлю, розмір колоїдних наночастинок ZnO регулюють шляхом визрівання колоїдних наночастинок ZnO за температури від 30 до 60 °C та протягом часу визрівання від 10 до 60 хв.

При цьому одержання наночастинок ZnO проводять шляхом додавання розчину NaOH до розчину  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  у співвідношенні від 1-2:1.

Розмір наночастинок ZnO в нанесених зразках ZnO/MgO оцінюють як середнє значення, що отримане з розподілу частинок за розміром за даними електронних спектрів дифузійного відбиття порошку ZnO/MgO з використанням моделі ефективної маси [13].

Контроль складу отриманої ZnO/MgO системи проводять титриметричним методом (титруванням 0,1 М розчином етилендіалінтетраоцтової кислоти в присутності ксиленолового оранжевого при pH = 5-6) [14].

Приклади пояснюють суть корисної моделі, що заявляється, та ілюструють залежність розміру нанесених на MgO наночастинок ZnO від умов їх формування в колоїдному розчині: часу визрівання колоїдного розчину (приклади № 1, 2), температури визрівання колоїдного розчину (приклади № 1, 3), концентрації реагентів та їх співвідношення (приклади № 1, 4).

Приклад № 1.

Вихідні розчини для приготування колоїду ZnO готують розчиненням 0,09 г ( $4,1 \cdot 10^{-4}$  моль) солі  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 93 мл пропанолу-2 та 0,033г ( $8,25 \cdot 10^{-4}$  моль) NaOH у 7 мл пропанолу-2 при постійному перемішуванні на водяній бані за температури 50-60 °C, після чого охолоджують до 0 °C. Охолоджені розчини змішують, додаючи поступово по краплях розчин NaOH до розчину  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при постійному інтенсивному перемішуванні. Співвідношення концентрацій вихідних реагентів у реакційній суміші є стехіометричним і становить  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{NaOH} = 1 : 2$ . Отриману реакційну суміш поміщають у термостат для визрівання колоїдних наночастинок ZnO за температури 60 °C.

Для приготування суспензії носія до 1 г порошку MgO, попередньо прожареного за температури 500 °C протягом 4 год., додають 10 мл пропанолу-2 та охолоджують до температури 0-4 °C при постійному перемішуванні.

За 10 хв. після розміщення реакційної суміші у термостаті 30 мл колоїдного розчину наночастинок ZnO додають до суспензії носія, витримують за температури 0-4 °C протягом 15-20 хв при постійному перемішуванні, фільтрують із допомогою вакууму, промивають пропанолом-2, сушать за температури 70 °C та прожарюють протягом 4 год за температури 350 °C.

Середній діаметр наночастинок нанесеного ZnO становить 4,1 нм.

Приклад № 2.

Вихідні розчини, колоїдний розчин наночастинок ZnO та суспензію порошку MgO готують за прикладом № 1. Відмінність полягає в тому, що до суспензії носія додають 30 мл колоїдного розчину, що витриманий у термостаті за температури 60 °C протягом 60 хв. Далі процес обробки зразка проводять за прикладом № 1.

5 Середній діаметр наночастинок нанесеного ZnO становить 4,8 нм.  
Приклад № 3.

Вихідні розчини, колоїдний розчин наночастинок ZnO та суспензію порошку MgO готують за прикладом № 1. Відмінність полягає в тому, що до суспензії носія додають 30 мл колоїдного розчину, що витриманий у термостаті за температури 30 °C протягом 10 хв. Далі процес обробки зразка проводять за прикладом № 1.

10 Середній діаметр наночастинок нанесеного ZnO становить 4,5 нм.  
Приклад № 4.

Процеси приготування суспензії порошку MgO, нанесення колоїдних наночастинок ZnO на носій та подальшої обробки зразка виконують за прикладом № 1. Відмінність полягає в тому, що вихідні розчини для приготування колоїду ZnO готують розчиненням 0,09 г ( $4,1 \cdot 10^{-4}$  моль) солі  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 93 мл пропанолу-2 та 0,023 г ( $5,75 \cdot 10^{-4}$  моль) NaOH у 7 мл пропанолу-2 при постійному перемішуванні на водяній бані за температури 50-60 °C, після чого охолоджують до 0 °C. Охолоджені розчини змішують, додаючи поступово по краплях розчин NaOH до розчину  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при постійному інтенсивному перемішуванні. Використані кількості реагентів забезпечують надлишок ацетат-іонів у реакційній суміші і співвідношення концентрацій реагентів становить  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{NaOH} = 1 : 1,4$ . Отриману реакційну суміш поміщають у термостат для визрівання колоїдних наночастинок ZnO за температури 60 °C протягом 10 хв.

Середній діаметр наночастинок нанесеного ZnO становить 3,6 нм.

З наведених прикладів випливає, що за різних умов приготування колоїдних наночастинок ZnO, зокрема при варіюванні часу та температури визрівання колоїдного розчину, а також концентрації вихідних реагентів та їх співвідношення отримують двокомпонентні системи 1 % ZnO/MgO, що містять наночастинок ZnO контрольованого розміру менше 7 нм. Застосування корисної моделі, що заявляється, відкриває можливість отримання двокомпонентних систем ZnO/MgO, функціональні властивості яких, зокрема каталітичні, визначаються розміром наночастинок активного компонента - ZnO.

Джерела інформації:

1. C. Burda, X. Chen. R. Narayanan. M.Л. El-Sayed // Chem. Rev. - 2005. - Vol. 105 –p. 1025-1102.
- 35 2. J.P. Wilcoxon. B.L. Abrams // Chem. Soc. Rev. - 2006. - Vol. 35. p. 162-194.
3. Л.Р. Weber. M. Seipenbush, Ci. Kasper // 1. Nanopart. Res. - 2003. Vol. 5. p. 293-298.
4. H.H. Kung. M.C. Kung // Catal. Today. - 2004. - Vol. 97. p. 219-224.
5. K. Akhil, J. Jayakumar, G. Gayathri. S. Sudheer Khan // J. Photochem. Photobiol... B. - 2016. - Vol. 160. p. 32-42.
- 40 6. D. C Look // Materials Science and Engineering, B. 2001. - Vol. 80. p. 383-387.
7. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г.: Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // Успехи физ. наук. - 1965. - Т. 85. № 2. - С. 365-380.
8. Патент РФ RU 2403127. B22F9/24, B82B3/00, 31.03.2009
9. Patent US 7482382 B2. 27.01.2009
- 45 10. Bahnmann D.W., Kormann C., Hoffmann MR. // J. Phys. Chem. 1987. - V. 91. № 14. - P. 3789-3798.
11. G.N. Panin, A.N. Baranov., Y.-J. Oh, T.W. Kang, T.W. Kim // Journal of Crystal Growth. 2005. - Vol. 279. p. 494-500.
12. Заявка на корисну модель № u 2016 06610 від 16.06.2016.
- 50 13. L.H. Brus // J. Chem. Phys. - 1984. - Vol. 80. p. 4403-4409.
14. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен. Д. Тириг, Г. Вюнш. Пер. с нем. - М: Мир. 1975.- 536 с.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

55

1. Спосіб стабілізації наночастинок оксиду цинку контрольованого розміру менше 7 нм на поверхні оксиду магнію шляхом осадження попередньо сформованих наночастинок оксиду цинку зі спиртового колоїдного розчину на оксид магнію з подальшим фільтруванням, промивкою, сушкою, прожарюванням, який **відрізняється** тим, що розмір колоїдних

- наночастинок ZnO регулюють шляхом визрівання колоїдних наночастинок ZnO за температури від 30 до 60 °C та з часом визрівання від 10 до 60 хв.
2. Спосіб стабілізації наночастинок оксиду цинку контрольованого розміру оксиду магнію за п. 1, який **відрізняється** тим, що одержання наночастинок ZnO проводять шляхом додавання розчину NaOH до розчину  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  у співвідношенні від 1-2:1.
- 5

---

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601