



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 89729

(13) C2

(51) МПК (2009)

C01F 05/00

C01G 09/00

B82B 03/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОРОЖНИСТИХ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ МЕТАЛУ

1

(21) а200814004

(22) 05.12.2008

(24) 25.02.2010

(46) 25.02.2010, Бюл. № 4, 2010 р.

(72) ЛИСЕНКО ВІТАЛІЙ СТЕПАНОВИЧ, ПАНЧЕНКО ОЛЕГ АНТОНОВИЧ, ПТУШИНСЬКИЙ ЮРІЙ ГРИГОРОВИЧ

(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) US 6468497, 22.10.2002, B1

US 5665277, 09.09.1997, A

US 2006/0269463, 30.11.2006, A1

CN 101215004, 09.07.2008, A

CN 101066873, 07.11.2007, A

(57) 1. Спосіб одержання порожнистих наночастинок оксиду металу, що включає окиснення наночастинок металу киснем, який **відрізняється** тим, що наночастинок металу одержують випарюванням відповідного металу в атмосфері інертного газу при тиску не вище атмосферного і конденсують на підкладці, окиснення наночастинок металу проводять контактуванням їх з киснем повітря

2

протягом не менше однієї секунди і нагрівають одержані наночастинок в вакуумі чи в атмосфері інертного газу при тиску не вище атмосферного і при температурі, не вищій за температуру кипіння відповідного металу.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як підкладку беруть скляні, керамічні або металеві пластини.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що при конденсації наночастинок підкладку охолоджують, а після закінчення конденсації підкладку з наночастинками, що осіли, підігрівають до температури, не нижчої за кімнатну.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що як метал беруть магній і нагрівають одержані наночастинок після окиснення при температурі від 280 до 1110°C, краще від 280 до 360°C.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що як метал беруть цинк і нагрівають одержані наночастинок після окиснення при температурі від 127 до 900°C, краще від 127 до 260°C.

Винахід відноситься до технології отримання порожнистих наночастинок оксидів металів і може бути використаний в енергетиці, в електронній, хімічній промисловості, а також у медицині.

Порожністі наночастинок мають високорозвинену поверхню, тому можуть застосовуватися як накопичувачі газів, наприклад, водню, каталізатори, носії каталізаторів, фільтри а також як ефективні сорбенти. Крім того, завдяки легкості переносу порожнистих частинок з потоками газів, вони можуть бути швидко доставлені до тих ділянок системи, куди звичайними способами доставка неможлива.

Відомий спосіб одержання порожнистих наночастинок ультразвуковим диспергуванням розбавлених розчинів відповідних речовин (С.С.Бердоносів і др. Феномен образования твердых полых микрочастиц при испарении капель растворов, диспергированных ультразвуком // Неорганические материалы. - 1993, том 29, №6, сс. 813-815), [1]. Спосіб включає диспергування робо-

чої рідини, захват краплин рідини газом-носієм, переміщення суміші в зону реактора, де відбувається виділення наночастинок твердої фази, охолодження утворених речовин, відділення наночастинок від газової фази, утилізація газової фази.

Недоліком відомого способу є складність технологічного процесу через використання значної кількості операцій, жорсткі вимоги до розчинника та розчиненої речовини, використовуваних при отриманні аерозолі, а також використання легких розчинників.

Відомий спосіб одержання порожнистих наночастинок електроіскровим диспергуванням металу у рідких середовищах, зокрема гексану (А.П.Помыткин і др. Полые наночастицы как продукт дугового испарения материалов в жидкой фазе. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. - 2005, т. 3, №4, сс. 1127-1131), [2]. Відомий спосіб використовується для отримання наночастинок із карбідів та оксокарбідів металу.

(13) C2

(11) 89729

(19) UA

Недоліком цього способу є неоднорідність отриманої суміші наночастинок, яка включає наночастинок з карбїду, оксикарбїду та вуглецю, причому, як порожнисті, так і суцїльні. Крім того, технологія віддїлення наночастинок від рїдкого середовища складна.

Найбїльш близьким є спосїб одержання порожнистих наночастинок оксидів металу, що включає окиснення наночастинок металу киснем, вїдомий з публїкації патентної заявки № US 2006/0269463 (дата публїкації 30.11.2006), [3]. Спосїб включає синтез  $\beta$ -дикетонату металу як прекурсора, випарювання  $\beta$ -дикетонату металу при температурі вище температури його плавлення, змїшування парів  $\beta$ -дикетонату металу з газом-носієм, перемїщення сумїші в зону реакції (нагрївання). В зонї реакції відбувається термїчний розклад перенесеної пари  $\beta$ -дикетонату металу з видїленням металу і одночасне їндукування реакції перенесеної пари металу з киснем для синтезу порожнистої наночастинок оксиду металу.

Недолїком вїдомого способу є низький вихїд порожнистих наночастинок та нетехнологїчність через необхідність синтезу  $\beta$ -дикетонату металу з використанням  $\beta$ -дикетонату і металу, що є досить дорогим, а також утворення в процесї отримання наночастинок таких органїчних речовин, як  $\beta$ -дикетон,  $\beta$ -дикетонат та оксалатів, що потребує додаткових заходів по роздїленню, очистцї та утилізації окремих компонентів сумїші.

Задачею винаходу є удосконалення способу одержання порожнистих наночастинок оксиду металу, в якому завдяки запропонованї технологїї обробки наночастинок спрощується технологїчний процес їх отримання за рахунок зменшення кількостї технологїчних операцій, використання загальноживаних матерїалів (метал і їнертний газ), вїдсутності побїчних продуктів, в тому числї шкїдливих, і при цьому пїдвищується вихїд порожнистих наночастинок оксиду металу.

Поставлена задача вирїшується запропонованим способом одержання порожнистих наночастинок оксиду металу, в якому наночастинок металу отримують випарюванням вїдповїдного металу в атмосферї їнертного газу при тиску не вище атмосферного і конденсуванням їх на пїдкладцї, пїсля чого отриманї наночастинок металу окислюють контактуванням їх з повітрям протягом не менше одної секунди, з подальшим нагрїванням отриманих наночастинок в вакуумї або в атмосферї їнертного газу при тиску не вище атмосферного при температурї, не вище температури кипїння вїдповїдного металу.

Як пїдкладку використовують скляні, керамїчні або металевї пластини. Краще, при конденсації наночастинок пїдкладку охолоджувати, а пїсля закінчення конденсації пїдкладку з наночастинок, що осїли, пїдгрївати до температури, що не нижча за кїмнатну.

Запропонований спосїб дозволяє отримувати порожнисті наночастинок рїзних металів, зокрема, магнїю, цинку, алюмїнію, кальцію, барїю, вїсмуту, лїтїю та їнших.

При використаннї магнїю нагрїв отриманих наночастинок пїсля окиснення здїйснюють при тем-

пературї вїд 280 до 1110°C, краще вїд 280 до 360°C.

При використаннї цинку нагрїв отриманих наночастинок пїсля окиснення здїйснюють при температурї вїд 127 до 900°C, краще вїд 127 до 260°C.

Експериментально нами було встановлено і пїдтверджено одержаними електронно-мїкроскопїчними знімками і мас-спектрометричними вимїрюваннями, що при випарюванні металу в атмосферї їнертного газу при тиску не нижчому за атмосферний та наступними послїдовними операціями: контактування отриманих суцїльних наночастинок металу з повітрям і нагрїв їх у розрїдженїй атмосферї, - утворюються порожнисті наночастинок оксидів цих металів. При цьому пїд час контактування наночастинок металу з повітрям відбувається їх поверхневе окиснення киснем повітря, а пїд час наступного за цим прогрівом у розрїдженїй атмосферї окиснених наночастинок - випарювання металу з внутрїшньої частини наночастинок при збереженнї незмїнною зовнїшньої оболонки з оксиду металу, що, на нашу думку, обумовлено великою рїзницею в температурах випарювання металу і його оксиду.

Пїдтвердженням цьому є виконанї нами мас-спектрометричнї дослїдження молекулярного складу атмосфери, що утворилася в камерї мас-спектрометра при нагрївї окиснених наночастинок в їнтервалї температур 30-530°C, а саме наявність в атмосферї молекул деяких газів, що зазвичай присутнї в повітрї, металу та вїдсутність молекул оксиду металу.

Винахїд їлюструється рисунками, на яких зображено:

Фїг.1 - фото поверхневе окисненої суцїльної наночастинок Mg;

Фїг.2 - фото поверхневе окисненої суцїльної наночастинок Zn;

Фїг.3 - залежність їонного струму Mg вїд температури при нагрїванні окиснених суцїльних наночастинок Mg;

Фїг.4 - залежність їонного струму Zn вїд температури при нагрїванні окиснених суцїльних наночастинок Zn;

Фїг.5 - фото порожнистої наночастинок оксиду магнїю;

Фїг.6 - фото порожнистої наночастинок оксиду цинку;

Фїг.7 - пристрїй для одержання порожнистих наночастинок.

Можливїсть отримання порожнистих наночастинок запропонованим способом була експериментально встановлена таким чином.

Одночасно наночастинок металу наносились випарюванням на пїдкладку зї скла і на предметну сїтку з ранїше нанесеною на неї плївкою вуглецю для електронного мїкроскопа.

Пїсля цього предметна сїтка переносилася по повітрю до камери електронного мїкроскопа, де наночастинок фотографувалися. Фотографїї, представленї в Фїг.1 і Фїг.2, свїдчать про отримання суцїльних наночастинок металів (вїдповїдно Mg, Zn).

Одночасно з цим, наночастинок, що знаходилися на пїдкладцї зї скла, виносилися на повітря і

зішкрібались. Частина з них, в кількості від  $5 \times 10^{-3}$  до  $5 \times 10^{-4}$  г, поміщалась до програмованого нагрівача мас-спектрометра МСХ-3. Нагрів здійснювався при одночасному вимірюванні йонних струмів, створюваних металом і його оксидом. Було встановлено, що в інтервалі температур від кімнатної до  $530^{\circ}\text{C}$  випаровування оксиду відповідного металу не відбувається. Залежність інтенсивності випаровування металів Mg і Zn з відповідних поверхнево окиснених наночастинок від температури нагрівача представлені на Фіг.3 і Фіг.4. З рисунків видно, що в інтервалі температур від  $280$  до  $360^{\circ}\text{C}$  для Mg і в інтервалі температур від  $127$  до  $260^{\circ}\text{C}$  для Zn відбувається повне випаровування металу. Вага залишку наночастинок після їх прогріву складає біля 10-20% від маси суцільних наночастинок.

Предметна сітка для електронного мікроскопа з нанесеними на неї поверхнево окисненими суцільними наночастинками нагрівалась при температурі  $500^{\circ}\text{C}$  протягом 1-5 секунд. Фото отриманих порожнистих наночастинок оксиду магнію і оксиду цинку показані на Фіг.5 і Фіг.6 відповідно.

На Фіг.7 зображений пристрій для отримання порожнистих наночастинок оксиду металу. Пристрій має камеру 1, в якій розташовані охолоджувач 2, нагрівачі 3 і 4, підкладки 5 і 6, притискач з механізмом переміщення 7 і випарник 8. Випарник 8 розміщений на плиті 9, встановленій на штоку з можливістю обертання. Камера 1 з'єднана за допомогою трубопроводу через вентиль 10 з вакуумним насосом 12. Напуск повітря до насоса 12 проводиться через вентиль 11. Камера 1 з'єднана за допомогою трубопроводу через вентиль 13 з повітрям та за допомогою трубопроводу через вентиль 14 з балоном 15 з інертним газом.

В камері 1 зображені випарюваний метал 16, випарені атоми металу 17, аерозольна хмара з наночастинками металу 18 та наночастинки 19 на підкладці 5.

Спосіб одержання порожнистих наночастинок оксиду металу розглянуто за допомогою установки, зображеної на Фіг.7.

Випарюваний метал 16 розміщують на випарник 8, виготовлений з тугоплавкого металу, наприклад танталу. За допомогою вакуумного насоса 12 створюють вакуум і потім запускають інертний газ, наприклад аргон, з балону 15 до тиску, не вище атмосферного. Підкладки 5 і 6 охолоджують за допомогою, наприклад, рідкого азоту (на Фіг.7 не показано), який подають до охолоджувача 2, і далі нагрівають випарник 8. Початок випарювання металу контролюють візуально по аерозольній хмарі з наночастинок металу 18.

Утворені наночастинки з аерозольної хмари 18 осідають на підкладках 5 або 6.

У разі, коли потрібна невелика кількість наночастинок, може використовуватись підкладка 5, коли необхідна більша кількість - підкладка 6. В першому випадку випаровування ведуть з нерухомого випарника, другому - випарника, що обертається на плиті 9. При цьому, на установці такого типу можна отримувати покриття підкладки наночастинками площею від  $10\text{-}20\text{см}^2$  до  $1000\text{см}^2$ .

Як підкладки використовують скляні, металеві або керамічні пластини.

Охолодження підкладок 5 і 6 при конденсації забезпечує майже 100 відсоткове осідання наночастинок металу 19 на них.

Конденсація наночастинок 19 може відбуватися і на підкладку, яка не охолоджується. Проте, на підкладку, що знаходиться, наприклад, при кімнатній температурі, осідає біля 10-15% від випареного металу.

Після закінчення конденсації охолодження підкладок 5 і 6 припиняють, і їх разом з наночастинками 19 підігрівують до температури, не нижче за кімнатну.

Далі здійснюють окиснення одержаних наночастинок металу. Для цього в камеру 1 подають через вентиль 13 повітря до тиску, не більшого за атмосферний, і перекидають вентиль 13. Не менш, ніж через одну секунду з камери 1 вакуумним насосом 12 відкачують газ до тиску, нижчого за  $10^{-2}$  мм рт.ст.

Після цього підкладки 5 і 6 за допомогою притискача з механізмом переміщення 7 відводять від охолоджувача 2 на невелику відстань і нагрівають за допомогою нагрівачів 3 і 4. При цьому нагрівач 4 обертають або реверсивно рухають.

Під час нагріву наночастинок при температурі, нижчій за температуру не вищою за температуру кипіння відповідного металу, внутрішня металева частина наночастинок випарюється, а зовнішня - залишається незмінною. Отримують порожнисті наночастинки оксиду металу.

Вага отриманих порожнистих наночастинок оксиду металу становить 10-20% від ваги суцільних наночастинок.

Отримані порожнисті наночастинки оксиду металу легко зішкрібаються з підкладки.

Нижче наведені приклади, які демонструють, але не обмежують винахід.

Прикладі.

Метал магній (Mg) в кількості 2г випарювали в атмосфері аргону при тиску 1мм рт. ст. з нерухомого випарника при його температурі  $750^{\circ}\text{C}$ . Швидкість випарювання становила 0,6г/хв. Як підкладку використовували скляну пластину розміром  $7 \times 7\text{см}^2$ , що під час конденсування охолоджувалась рідким азотом. Після закінчення конденсування і відігрівання пластини з наночастинками до кімнатної температури, до камери подавали повітря, яке через 10 сек. почали відкачувати і при досягненні тиску  $10^{-3}$  мм рт. ст. прогрівали пластину з наночастинками при температурі  $320^{\circ}\text{C}$  протягом 90 с. Після охолодження до кімнатної температури і напуску повітря наночастинки відділили від пластин зскрібанням. Вага отриманих порожнистих наночастинок оксиду магнію 0,6г.

Отримані наночастинки оглядали за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа з електроннографом. Наночастинки порожнисті і їх оболонка має монокристалічну будову.

Приклад 2.

Метал магній (Mg) в кількості 10г випарюють в атмосфері аргону при тиску 6мм рт. ст. з випарника, що обертається, температура якого  $800^{\circ}\text{C}$ . Як підкладку використовували круг із нержавіючої сталі діаметром 35см, що охолоджували рідким азотом. Після закінчення конденсування і відігріву

вання круга з наночастинками до температури 50°C до камери подавали повітря до атмосферного тиску, і через 5 сек. повітря почали відкачувати. При досягненні тиску  $5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. круг з наночастинками прогрівали при температурі 400°C протягом 40 с. Наночастинки відділили від круга зскрібанням. Отримано 2,9г порожнистих наночастинок оксиду магнію.

Отримані наночастинки оглядали за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа з електроннографом. Наночастинки порожнисті і їх оболонка має монокристалічну будову.

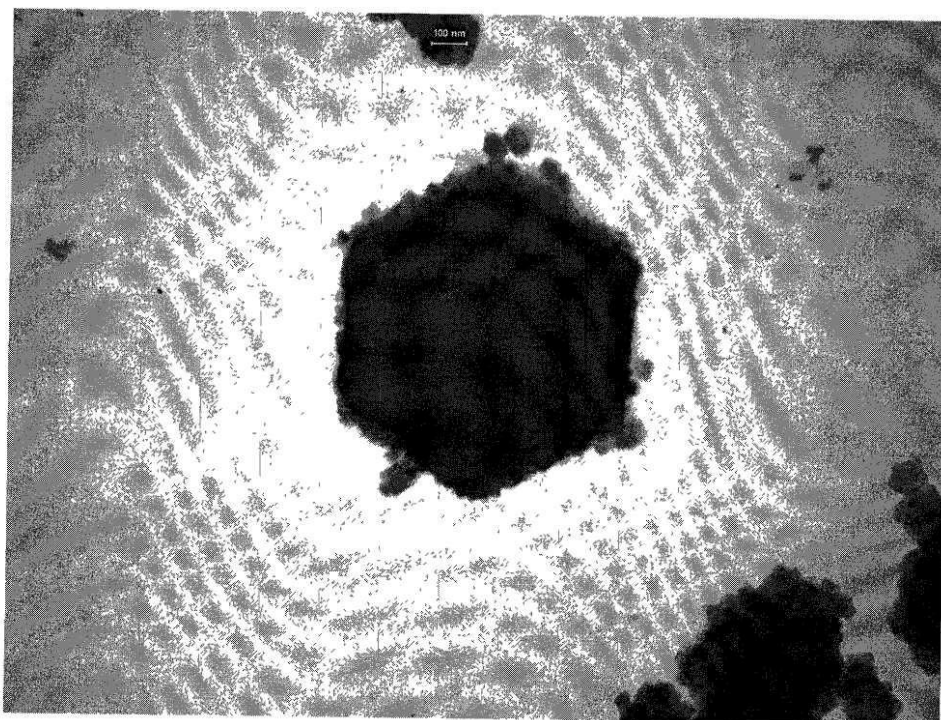
Приклад 3.

Метал цинк (Zn) в кількості 5г випарювали в атмосфері аргону при тиску 10мм рт. ст. з нерухомого випарника при його температурі 700°C. Швидкість випарювання становила 0,6г/хв. Як підкладку використовували металеву пластину (із нержавіючої сталі) розміром  $7 \times 7 \text{ см}^2$ , що під час

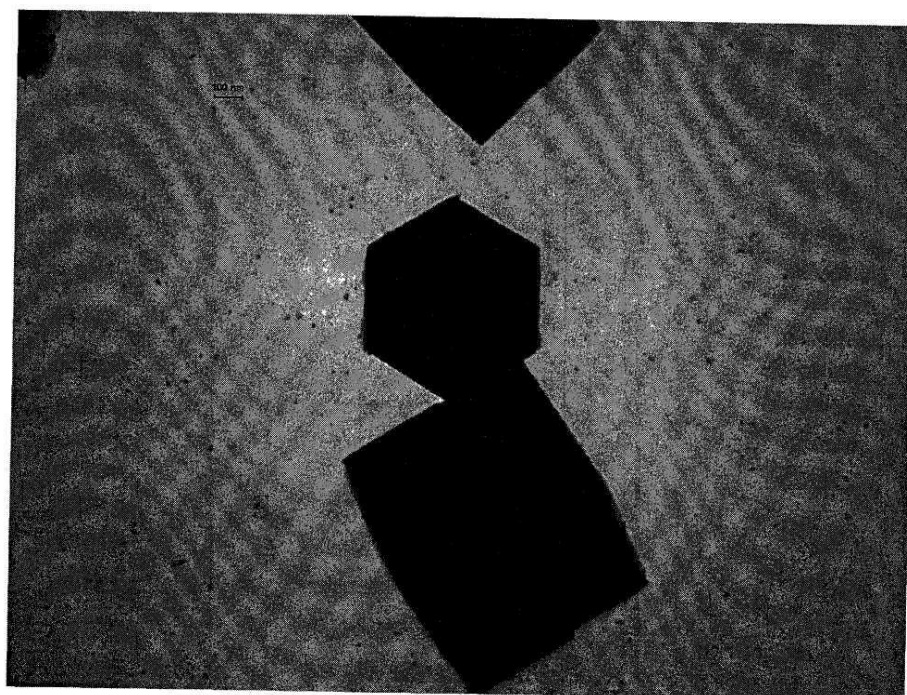
конденсування охолоджувалась рідким азотом. Після закінчення конденсації і відігрівання пластини з наночастинками до температури 50°C, до камери подавали повітря, яке через 8сек. почали відкачувати і при досягненні тиску  $10^{-3}$  мм рт. ст. прогрівали пластину з наночастинками при температурі 450°C протягом 15 с. Наночастинки відділили від пластин зскрібанням. Вага отриманих порожнистих наночастинок оксиду магнію 0,4г.

Отримані наночастинки оглядали за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа з електроннографом. Наночастинки порожнисті і їх оболонка має монокристалічну будову.

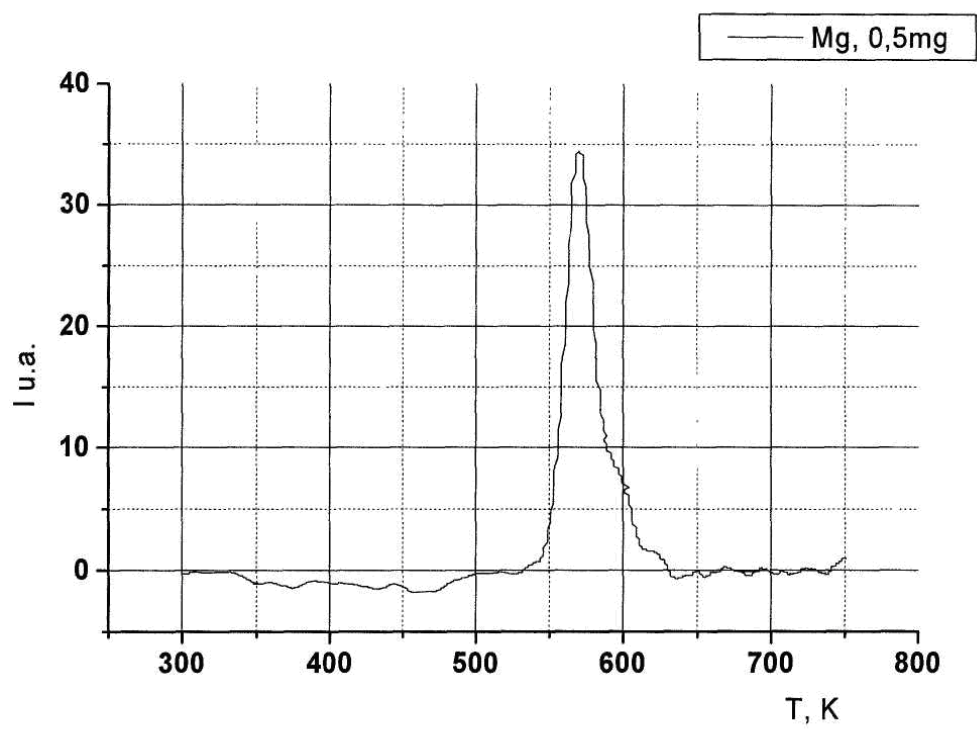
Таким чином, запропонований спосіб простий і технологічний, не потребує використання шкідливих та дорогих матеріалів і розчинників. Крім того, дозволяє отримати високий вихід наночастинок оксиду металу з однорідною монокристалічною будовою.



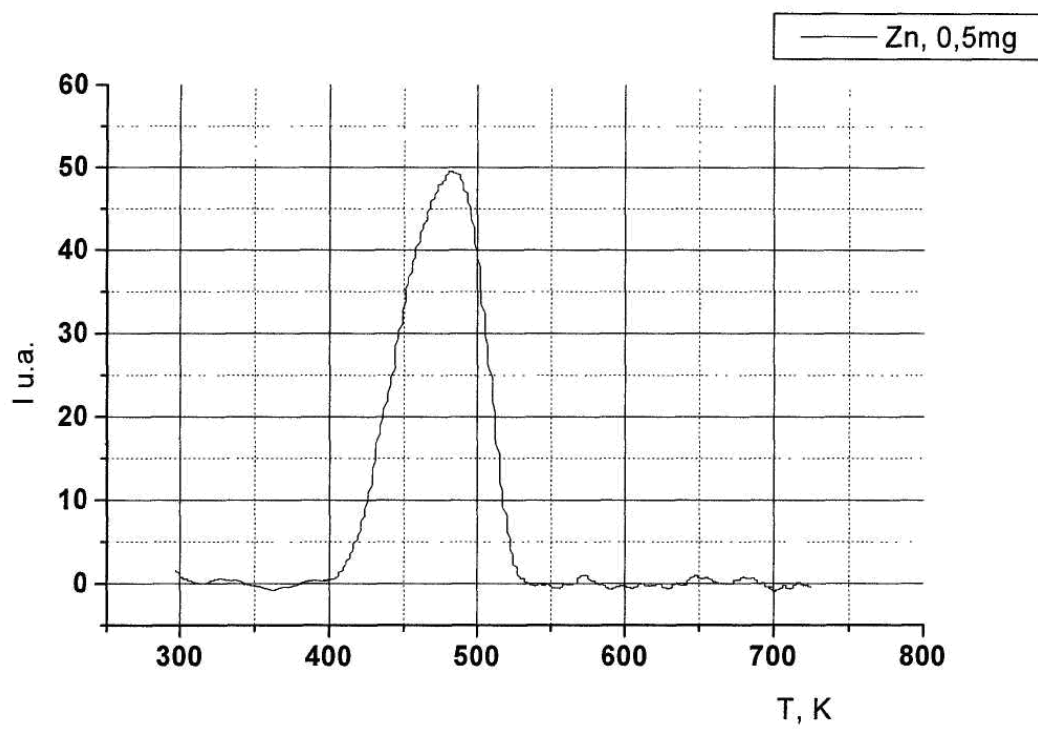
ФІГ. 1



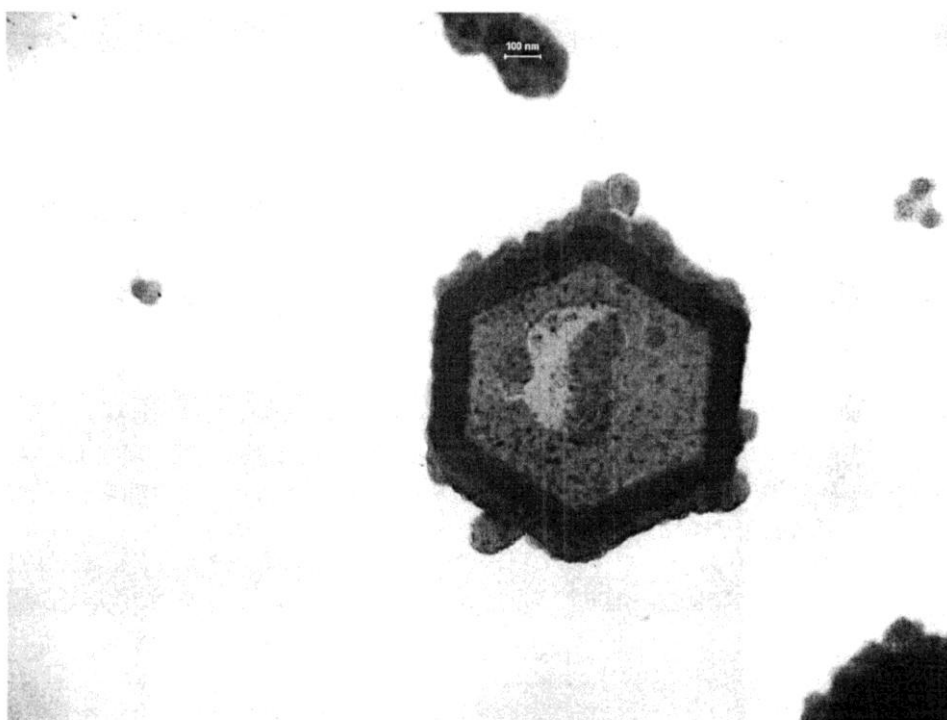
ФІГ. 2



ФІГ.3

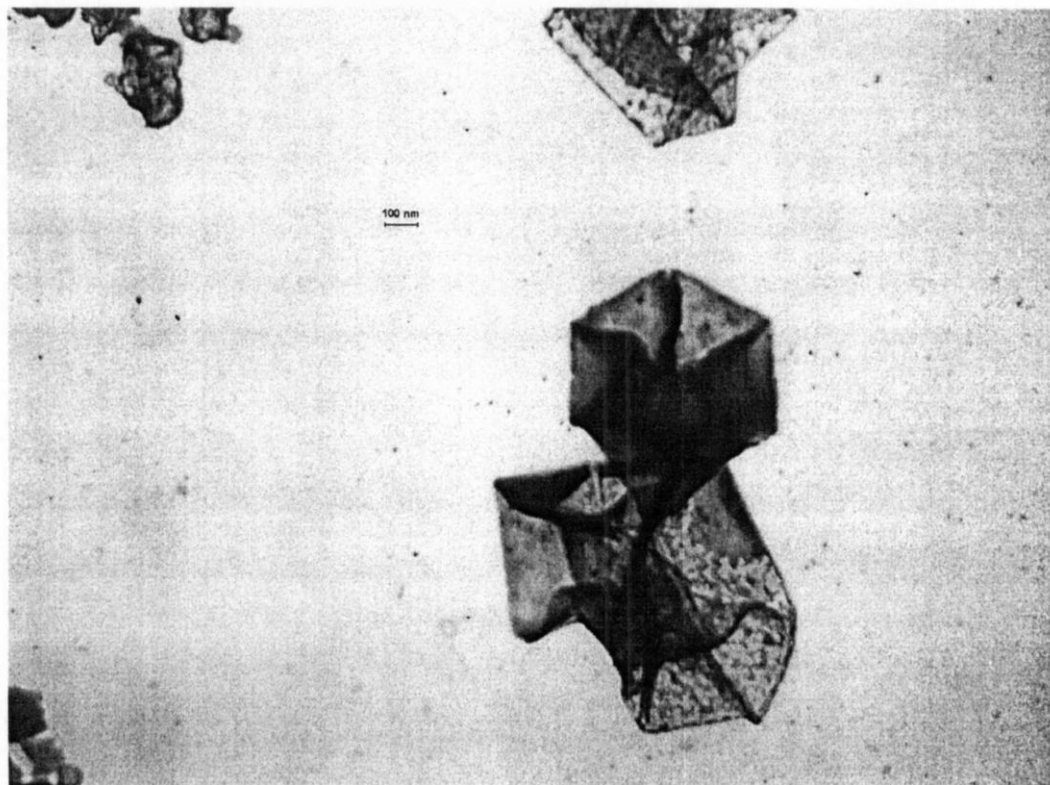


ФИГ.4

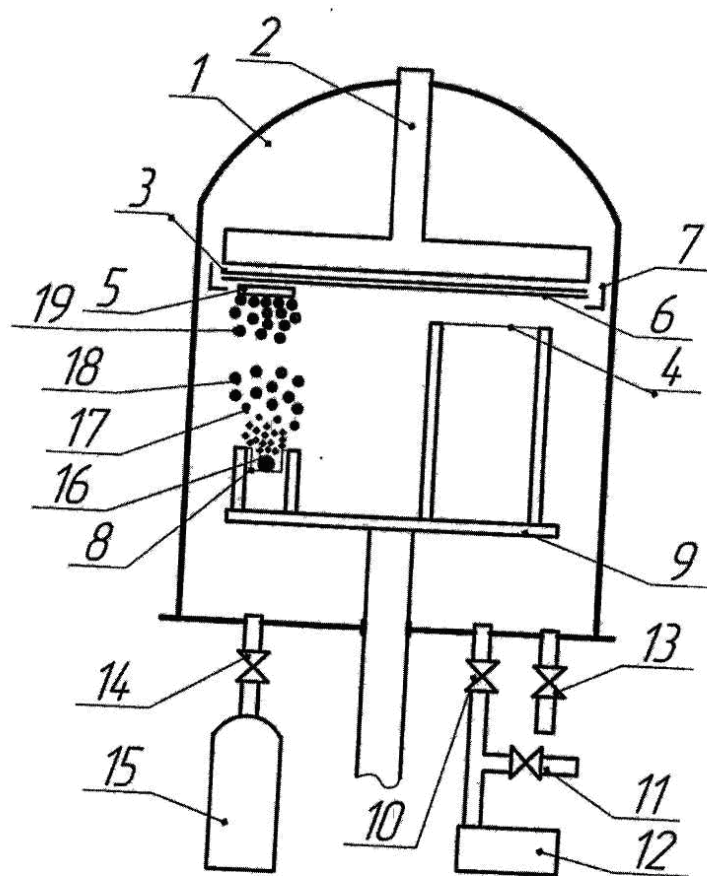


ФИГ. 5





ФІГ. 6



ФІГ. 7