

УДК 546.05

## СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ

© 2021 г. И. В. Козерожец<sup>1</sup> \*, Г. П. Панасюк<sup>1</sup>, Е. А. Семенов<sup>1</sup>,  
М. Н. Данчевская<sup>2</sup>, Ю. Д. Ивакин<sup>2</sup>, Н. С. Цветов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева –  
обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”,  
ул. Академгородок, 26а, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия

\*e-mail: irina135714@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.10.2020 г.

После доработки 09.01.2021 г.

Принята к публикации 15.01.2021 г.

Исследован синтез высокодисперсного оксида цинка методом сжигания смеси нитрата или ацетата цинка с глюкозой или целлюлозой при 800°C. Установлено, что при термической обработке реакционной смеси в зависимости от использованных углеводов формируется высокодисперсный оксид цинка различных размера и габитуса.

**Ключевые слова:** высокодисперсный оксид цинка, термическая обработка

**DOI:** 10.31857/S0002337X21060051

### ВВЕДЕНИЕ

Синтезу порошков оксидов металлов с заданными свойствами посвящено большое число работ [1–9], что связано с возросшими требованиями промышленности к исходному сырью. Дисперсность сырья является важной технической характеристикой, так как от размера частиц зависит удельная площадь межфазной поверхности, а следовательно: скорость процессов, протекающих на поверхности порошка, качество композиционных материалов и др. [1–5].

ZnO является распространенным материалом и имеет не только самостоятельное применение, но и широко используется в качестве добавок. Перспективно применение высокодисперсного ZnO в композитах металл/оксид для создания функциональных электроконтактных материалов, например Ag/ZnO. При этом высокая дисперсность порошка ZnO и, как следствие, более однородное распределение Ag в структуре композита положительно сказываются на его эксплуатационных свойствах [5, 6]. Актуально применение высокодисперсного ZnO для создания на его основе высокоэффективных катализаторов фотохимического окисления органических соединений [6]. Добавка ZnO к связующим обеспечивает их защиту от ультрафиолетового излучения на

длинах волн ниже 360 нм [4–6], это свойство ZnO лежит в основе его широкого применения в косметике. Антисептические свойства ZnO используются при различных заражениях кожи [5]. В качестве компонента покрытий ZnO улучшает их гибкость и твердость [10, 11]. ZnO может быть использован в керамической промышленности, при производстве стекла, цемента, клея, антипиренов, как катализатор при производстве метанола [4–6, 10–15].

Метод сжигания для синтеза высокодисперсных и высокоомогенных оксидных материалов (метод Печини или цитратный метод) экономичен и прост в реализации. Сущность его заключается в смешении компонентов в растворе с последующим переводом раствора в полимерный гель и удалением полимерной матрицы путем сжигания [16]. Однако для всех методов сжигания характерен ряд недостатков: загрязнение полученных материалов продуктами сгорания, трудность контроля формы, размера и степени агломерации синтезированных частиц. Проведены исследования по совершенствованию метода сжигания с целью разработки оптимальных условий синтеза различных оксидов [17–19]. Так, в работе [20] представлен оригинальный метод получения наноразмерного порошка  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со средним размером частиц 20–40 нм, заключающийся в обработке

при температурах до 800°C насыщенного раствора оксихлорида алюминия и сахарозы. Предложенная в этой работе схема синтеза позволяет получать наноразмерные частицы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые, однако, агломерированы в блоки с размером до 10 мкм.

Целью данной работы является определение оптимального состава компонентов реакционной смеси для синтеза высокодисперсного оксида цинка путем сжигания полимерной матрицы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основе предлагаемого метода синтеза высокодисперсного оксида цинка лежит ранее описанная схема синтеза наноразмерного порошка оксида алюминия [20]. Сущность метода синтеза заключается в смешении соли металла и углевода с последующим термическим разложением до образования оксида металла.

В качестве исходных компонентов использовались цинка “х. ч.” нитрат или ацетат и кристаллическая глюкоза “ос. ч.” или суспензия микрокристаллической целлюлозы. Синтез высокодисперсного оксида цинка выполнялся по двум вариантам.

1. В кипящий 10%-ный раствор соли цинка при интенсивном перемешивании добавляли кристаллическую глюкозу до образования насыщенного смешанного раствора соли цинка и глюкозы. При последующем упаривании раствора получали вязкую коричневую массу, прогрев которой в печи СНОЛ при 350°C в течение 5 ч приводил к ее интенсивному вспучиванию и образованию переходной формы с высоким содержанием углерода и характерной морфологией, обусловленной образованием тонких разделительных стенок во вспученной массе. При последующем прогреве на воздухе до 800°C в течение 4 ч происходило формирование высокодисперсного порошка оксида цинка.

2. В кипящий 10%-ный раствор ацетата цинка при интенсивном перемешивании вносили микрокристаллическую целлюлозу до полного поглощения ею раствора. Затем полученную массу прогревали в печи СНОЛ при 100°C в течение 24 ч до постоянного веса. Последующий прогрев на воздухе до 800°C в течение 4 ч приводил к формированию высокодисперсного порошка оксида цинка.

Синтезированный оксид цинка исследовали различными методами.

Морфологию и средний размер частиц определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ-изображения снимали на микроскопе SAMSCAN-S2 при ускоряющем напряжении 20 кВ, фокусном расстоянии 10 мм в режиме регистрации вторичных электронов.

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение CuK<sub>α</sub>) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ$ – $60^\circ$  с шагом сканирования  $0.0133^\circ$ . Съемка проводилась в кюветах из оргстекла. Для идентификации кристаллической фазы межплоскостные расстояния и интенсивности дифракционных максимумов на рентгенограммах исследуемых образцов сопоставляли с базой данных ICDD PDF-2.

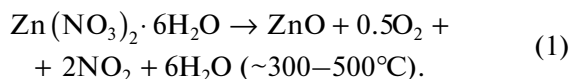
Удельную площадь поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (КАТАКОН, Россия). Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе азота при 150°C в течение 35 мин.

Теплопроводность измеряли на приборе ИТП-МГ4 “Зонд” СКБ Стройприбор.

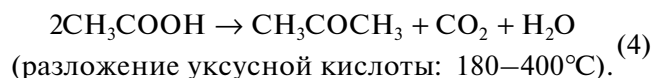
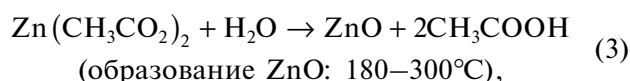
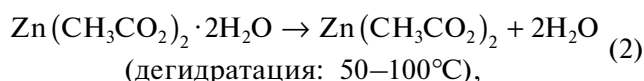
Насыпную плотность измеряли по ГОСТ 8735-88.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор состава реакционной смеси был обусловлен термической нестабильностью исходных компонентов. Так, нитрат цинка при температуре 300–500°C (в зависимости от скорости нагрева) разлагается с образованием оксида цинка, воды, оксида азота(IV) и кислорода [21]:



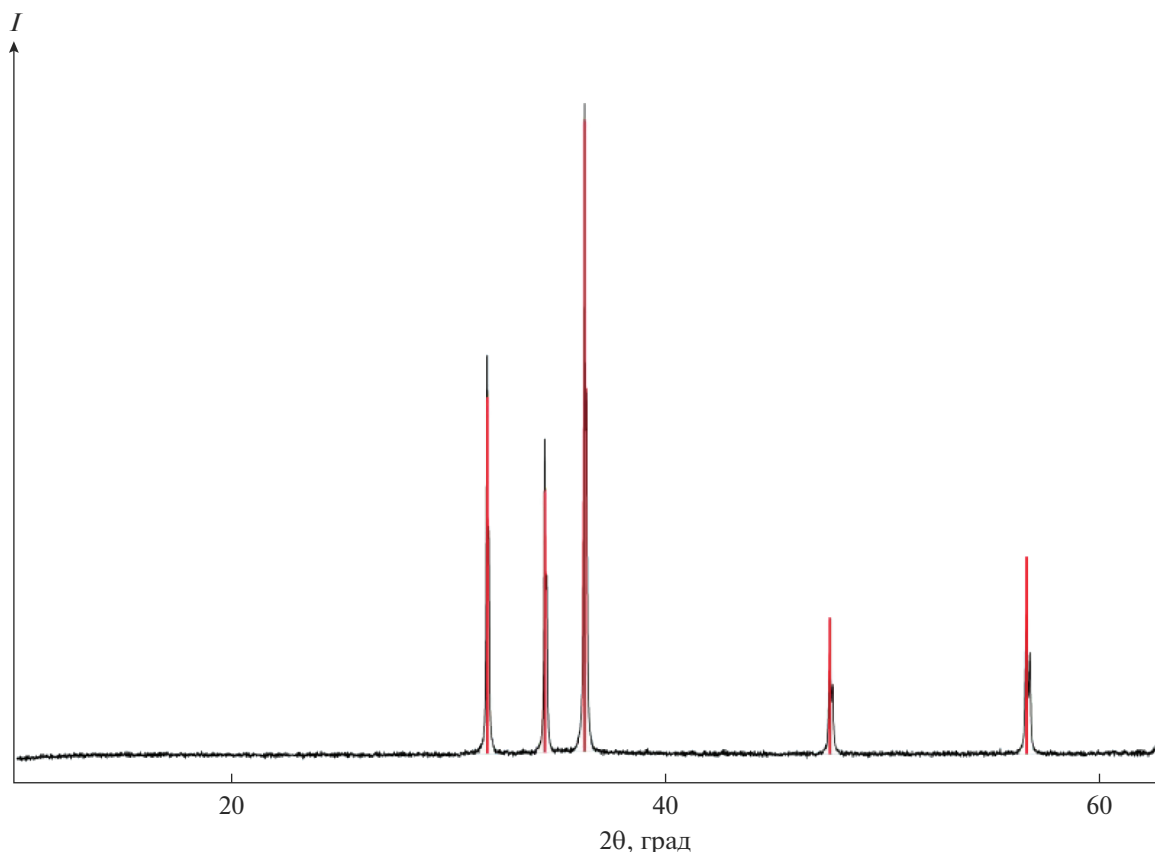
Ацетат цинка разлагается при термической обработке в несколько стадий [22]:



Термическое разложение глюкозы на воздухе является сложным многостадийным процессом, который в общем виде описывается уравнением [23]



Нагрев микрокристаллической целлюлозы при температурах выше 120°C приводит к деполимеризации, а при температурах выше 240°C происходит ее дегидратация с изменением элементарного звена макромолекулы целлюлозы и последующим разрушением при продолжении прогрева с образованием большого числа олигомеров, полимеров и других соединений. Подробно данный процесс описан в работах [24, 25].



**Рис. 1.** Дифрактограмма высокодисперсного оксида цинка, полученного при использовании в реакционной смеси 10%-ного раствора ацетата цинка и глюкозы с последующим прогревом до 800°C.

Таким образом, использование в качестве исходных компонентов реакционной смеси ацетата или нитрата цинка, глюкозы или микрокристаллической целлюлозы обусловлено их разложением при температурах до 800°C.

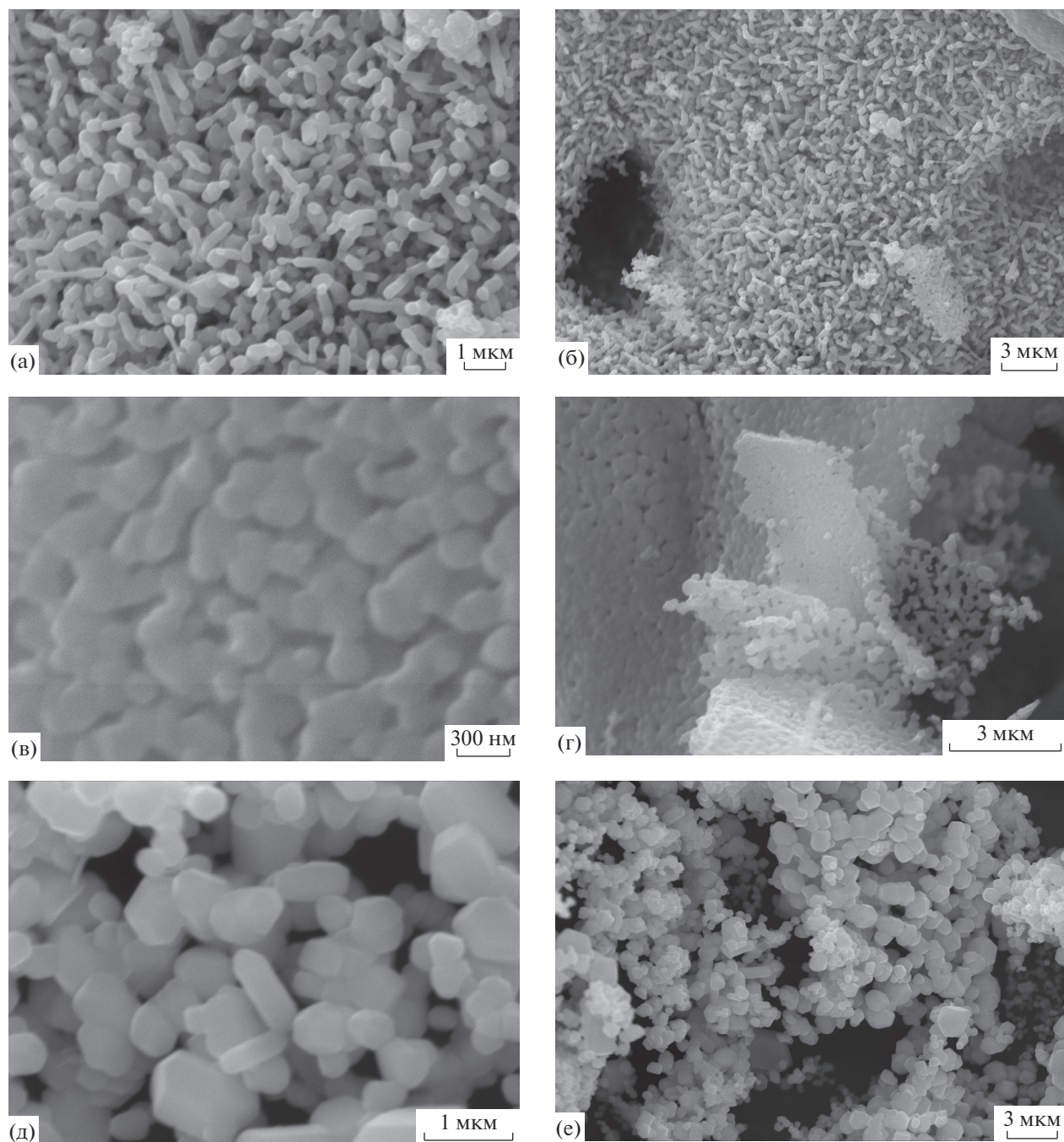
Дифрактограммы синтезированных образцов оксида цинка независимо от выбранного состава реакционной смеси идентичны и соответствуют гексагональной кристаллической модификации (вюртцита). На рис. 1 представлена дифрактограмма высокодисперсного оксида цинка, полученного при использовании в реакционной смеси 10%-ного раствора ацетата цинка и глюкозы с последующим прогревом до 800°C.

Согласно представленным СЭМ-изображениям (рис. 2), независимо от выбранного состава реакционной смеси во всех случаях наблюдается образование оксида цинка со средним размером частиц от 100 нм. При использовании в реакционной смеси ацетата цинка и глюкозы формируются сферические частицы со средним размером около 100 нм, объединенные в массив стержнеобразных кристаллов (рис. 2а, 2б). Предположительно такая особенность морфологии при данных условиях синтеза может быть связана с влия-

нием примеси кремнезема, возникающей при выщелачивании стекла водным раствором ацетата цинка на начальных этапах синтеза.

Использование в реакционной смеси нитрата цинка и глюкозы приводит к формированию спекшегося агломерата с хорошо выраженными частицами оксида цинка изометрической формы со средним размером от 100 нм (рис. 2в, 2г). Согласно СЭМ, данный материал не является высокодисперсным порошком, поэтому состав реакционной смеси из 10%-ного раствора нитрата цинка с кристаллической глюкозой не удовлетворяет требованиям к конечному продукту.

Реакционная смесь 10%-ного раствора ацетата цинка и суспензии микрокристаллической целлюлозы после термической обработки до 800°C, согласно результатам СЭМ, позволяет синтезировать высокодисперсный оксид цинка изометрического габитуса. Распределение по размерам частиц [26] найдено по СЭМ-снимку (рис. 2е) и представлено на рис. 3. Экспериментальные точки удовлетворительно аппроксимируются функцией логнормального распределения. Результат расчета дает средний размер частиц  $0.54 \pm 0.01$  мкм по усреднению всех измеренных частиц. Однако



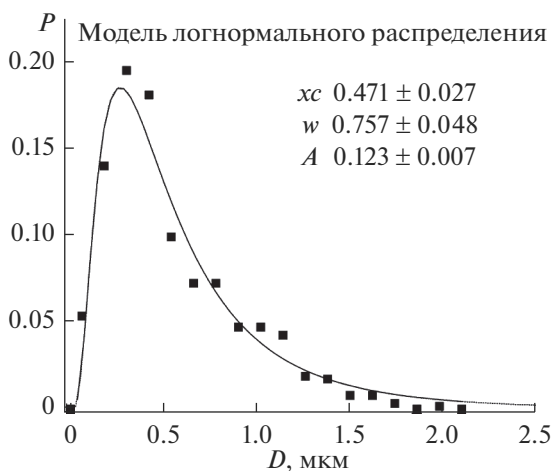
**Рис. 2.** СЭМ-изображения частиц оксида цинка, полученных после прогрева до 800°C при использовании в реакционной смеси: 10%-ного раствора ацетата цинка и глюкозы (а, б); 10%-ного раствора нитрата цинка и глюкозы (в, г); 10%-ного раствора ацетата цинка и микрокристаллической целлюлозы (д, е).

площадь удельной поверхности синтезированного порошка ZnO, определенная методом БЭТ, равна 0.72 м<sup>2</sup>/г, что, согласно расчетам [27], указывает на средний размер частиц порядка 1.49 мкм и позволяет утверждать, что усредненная степень агломерации для синтезированного порошка ZnO равна 3. Данный реакционный состав можно считать оптимальным для синтеза высокодисперсного по-

рошка оксида цинка с низкой степенью агломерации. Свойства синтезированного порошка высокодисперсного оксида цинка по разработанной методике представлены в табл. 1.

Синтезированный высокодисперсный оксид цинка может найти применение как компонент полупроводниковых приборов, датчиков, УФ-фильтров и др.





**Рис. 3.** Распределение по размерам частиц порошка ZnO, полученного путем вымачивания микрокристаллической целлюлозы в 10%-ном растворе ацетата цинка с последующим прогревом до 800°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Белан В.Н., Семенов Е.А., Данчевская М.Н., Ворошилов И.Л., Козерожец И.В., Першиков С.А., Харатян С.Ю. Методы получения оксида алюминия высокой степени чистоты для выращивания кристаллов лейкоаппифра (обзор) // Хим. технология. 2017. № 9. С. 393–400.
2. Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А., Данчевская М.Н., Азарова Л.А., Белан В.Н. Исследование термодинамики и кинетики превращений  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlOOH в гидротермальных условиях // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 975–983.
3. Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А., Данчевская М.Н., Азарова Л.А., Белан В.Н. Механизм фазовых превращений при гидротермальной обработке  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> в бемит (AlOOH) // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 984–988.
4. Park J., Shin M., Yi J.S. Comparative Study of Aluminum and Nickel Contact Electrodes for Indium-Tin-Zinc Oxide thin Film Transistors Using Oxygen Vacancy Diffusion Model // Mater. Sci. Semicond. Process. 2020. V. 120. № 105253. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105253>
5. Mishra S., Kumar K., Patra A., Chowdhury A., Roy A. Phase Integrity of Zinc Oxide Doped Zirconia under Low Compacting Pressure // J. Alloys Compd. 2020. V. 843. № 155927. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155927>
6. Kumar A. Sol Gel Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and their application as Nano-Composite Electrode Material for Supercapacitor // J. Mol. Struct. 2020. V. 1220. № 128654. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128654>
7. Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Козерожец И.В., Азарова Л.А., Белан В.Н., Данчевская М.Н., Ницифорова Г.Е., Ворошилов И.Л., Першиков С.А. Новый метод получения наноразмерных порошков бемита (AlOOH) с низким содержанием примесей // ДАН. 2018. Т. 483. № 1. С. 55–58.
8. Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Ворошилов И.Л., Азарова Л.А., Белан В.Н. Механизм превращения наноразмерного порошка  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в бемит при гидротермальных условиях // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 755–761.
9. Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Васильев М.Г., Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н. Влияние кислой среды на гидротермальный синтез бемита // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1–6.
10. Zhang C., Zhang H.Y., Hao H.Y., Dong J.J., Xing J., Liu H., Shi L., Zhong T.T., Tang K.P., Xu X. Morphology Control of Zinc Oxide Nanorods and its Application as an Electron Transport Layer in Perovskite Solar Cells // Acta Phys. Sin. 2020. V. 69. № 178101. <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>
11. Wu Y.J., Cai L.P., Mei C.T., Lam S.S., Sonne C., Shi S.Q., Xia C.L. Development and Evaluation of zinc Oxide-Blended Kenaf Fiber Biocomposite for Automotive Applications // Mater. Today Commun. 2020. V. 24. № 101008. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101008>
12. Wang P., Jiang L., Han R.X. Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and their Application for Antimicrobial

**Таблица 1.** Характеристика высокодисперсного оксида цинка, полученного путем вымачивания микрокристаллической целлюлозы в 10%-ном растворе ацетата цинка с последующим прогревом до 800°C

Средний размер частиц, мкм	0.54 ± 0.01
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)	0.06
Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	0.72
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0.7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод синтеза высокодисперсных порошков оксида цинка, заключающийся в термической обработке до 800°C насыщенных растворов солей цинка и раствора глюкозы или суспензии микрокристаллической целлюлозы.

Определены оптимальные параметры синтеза высокодисперсного оксида цинка. Установлено, что размер частиц оксида цинка в синтезируемом порошке зависит от компонентов исходной реакционной смеси. Оптимальное соотношение компонентов позволяет получать высокодисперсные порошки оксида цинка со средним размером частиц 500 нм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

- Treatment of Burn Wound Infections // *Mater. Res. Express*. 2020. V. 7. № 9. № 095010.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/abb150>
13. Soares A.M.B.F., Goncalves L.M.O., Ferreira R.D.S., de Souza J.M., Fanguero R., Alves M.M.M., Carvalho F.A.A., Mendes A.N., Cantanhede W. Immobilization of Papain Enzyme on a Hybrid Support Containing Zinc Oxide Nanoparticles and Chitosan for Clinical Applications // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 243. № 116498.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116498>
  14. Dharmalingam K., Anandalakshmi R. Functionalization of Cellulose-Based Nanocomposite Hydrogel Films with Zinc Oxide Complex and Grapefruit Seed Extract for Potential Applications in Treating Chronic Wounds // *Polymer*. 2020. V. 202. № 122620.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122620>
  15. Cruz D.M., Mostafavi E., Vernet-Crua A., Barabadi H., Shah V., Cholula-Diaz J.L., Guisbiers G., Webster T.J. Green Nanotechnology-Based Zinc Oxide (ZnO) Nanomaterials for Biomedical Applications: a Review // *J. Phys. Mater.* 2020. V. 3. № 3. № 034005.  
<https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab8186>
  16. Taran O.P., Ayusheev A.B., Ogorodnikova O.L., Prosvirin I.P., Isupova L.A., Parmon V.N. Perovskite-Like Catalysts LaBO<sub>3</sub> (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) for Wet Peroxide Oxidation of Phenol // *Appl. Catal. B*. 2016. V. 180. № 1. P. 86–93.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.055>
  17. Du W.P., Xu S., Tang C., Jia A.P., Luo M.F., Lu J.Q. High-performance Cr<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> Mixed Oxides for Catalytic Combustion of Dichloromethane // *Catal. Commun.* 2020. V. 146. № 106126. P. 1529–1534.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106126>
  18. Sarvestani N.S., Abbaspour-Fard M.H., Tabasizadeh M., Nayebzadeh H., Van T.C., Jafar M., Ristovski Z., Brown R.J. Synthesize of Magnetite Mg–Fe Mixed Metal Oxide Nanocatalyst by Urea-Nitrate Combustion Method with Optimal Fuel Ratio for Reduction of Emissions in Diesel Engines // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 838. № 155627.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155627>
  19. Wang Y., Wang G., Deng W., Han J., Qin L.B., Zhao B., Guo L.M., Xing F.T. Study on the Structure-Activity Relationship of Fe–Mn Oxide Catalysts for Chlorobenzene Catalytic Combustion // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 395. № 125172.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125172>
  20. Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А., Азарова Л.А., Белан В.Н., Данчевская М.Н. Новый метод получения наноразмерного порошка  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Журн. Неорган. химии*. 2018. Т. 63. № 10. С. 1286–1291.
  21. Moezzi A., Lee P.S., McDonagh A.M., Cortie M.B. On the Thermal Decomposition of Zinc Hydroxide Nitrate, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 286. № 121311.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121311>
  22. Aqeel T., Greer H.F. Quantum-Sized Zinc Oxide Nanoparticles Synthesised Within Mesoporous Silica (SBA-11) by Humid Thermal Decomposition of Zinc Acetate // *Crystals*. 2020. V. 10. № 6. P. 549.  
<https://doi.org/10.3390/cryst10060549>
  23. Evans R.J., Wang D.N., Agblevor F.A., Chum H.L., Baldwin S.D. Mass Spectrometric Studies of the Thermal Decomposition of Carbohydrates Using C-13-Labeled Cellulose and Glucose // *Carbohydr. Res.* 1996. V. 281. № 2. P. 219–235.  
[https://doi.org/10.1016/0008-6215\(95\)00355-X](https://doi.org/10.1016/0008-6215(95)00355-X)
  24. Volkov P.V., Rozhkova A.M., Pravitnikov A.G., Andrianov R.M., Doisenko G.S., Bekkarevich A.O., Koshchelev A.V., Okunev O.N., Zorov I.N., Sinitin A.P. Production of Enzyme Preparations on the Basis of Penicillium Canescens Recombinant Strains with a High Ability for the Hydrolysis of Plant Materials // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2012. V. 48. № 1. P. 58–64.  
<https://doi.org/10.1134/S000368381201019X>
  25. Merlini A., Claumann C., Zibetti A.W., Coirolo A., Rieg T., Machado R.A.F. Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Cellulose Nanocrystals with Different Crystal Structures and Morphologies // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 30. P. 13428–13439.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01444>
  26. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N. Analysis of Recrystallization of Fine-Crystalline Corundum in a Supercritical Water Medium Using the Lognormal Particle Size Distribution Function // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2018. P. 1205–1211.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793118080055>
  27. Марикуца А.В. Определение свойств поверхности веществ методами термoprogramмируемого анализа. Учебно-методическое пособие. М., 2020. С. 1–36.