



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) U (11) 10716

(51) C09K 11/00 (2006.01)

C09K 11/84 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2025/0446.2

(22) 20.03.2025

(45) 13.06.2025, бюл. №24

(72) Толагай Дуйсенбаев; Жазитов Мерген Русланович; Токтарбайұлы Олзат; Тезекбай Ерболат; Мухаммед Абдулла; Қыдырбай Назерке Бағдаулетқызы; Нуршат Нураже

(73) Частное учреждение «National Laboratory Astana»

(74) Суюндуков Мади Жмайевич

(56) RU 2410407 C2, 27.05. 2011

(54) **СПОСОБ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИСУЛЬФИДОВ ЦИНКА С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ**

(57) Полезная модель относится к области материаловедения, нанотехнологий и фотоэлектрохимии. Полезная модель предназначена для синтеза оксисульфидов цинка (Zn(OS)) с регулируемыми структурными, оптическими и электрохимическими характеристиками.

Поставленная цель полезной модели является разработка эффективного способа гидротермального синтеза оксисульфидов цинка с контролируемыми свойствами, позволяющего:

- Добиваться высокой кристалличности и равномерного распределения фаз;

- Регулировать оптический и электрохимический отклик материала путём точного подбора режимов синтеза;

- Повысить стабильность фотокаталитической активности при длительной эксплуатации;

- Обеспечить масштабируемость технологии для промышленного производства с использованием доступных и экологически безопасных исходных материалов.

Технический результат

Применение предлагаемого способа позволяет получить оксисульфиды цинка с оптимизированными характеристиками, что обеспечивает:

- Значительное увеличение эффективности фотоэлектрохимического разложения воды за счёт улучшенного разделения носителей заряда.

- Расширенный спектр поглощения света за счет формирования гетерофазной структуры, что позволяет использовать более широкий диапазон солнечного излучения.

- Высокую стабильность материала в агрессивных средах благодаря улучшенной кристалличности и минимальному содержанию дефектов.

- Возможность адаптации технологического процесса под различные условия, что способствует снижению себестоимости и повышению конкурентоспособности технологии.

(19) KZ (13) U (11) 10716

Настоящая полезная модель относится к области материаловедения, нанотехнологий и фотоэлектрохимии. Полезная модель предназначена для синтеза оксисульфидов цинка ($Zn(OS)$) с регулируемыми структурными, оптическими и электрохимическими характеристиками.

Известен способ получения $Gd_2O_2S:PR$ с очень кратковременным послесвечением для компьютерной томографии (RU2 410 407), состоящий из следующих этапов синтеза:

1. Подготовка исходных компонентов (оксидов или солей соответствующих редкоземельных элементов).

2. Проведение реакций синтеза при контролируемых температурных режимах с последующим термическим отжигом для получения однородного фазового состава.

3. Полученный материал подвергается дополнительной обработке для стабилизации кристаллической структуры и повышения люминесцентной активности.

Недостатки и ограничения: 1.

Сложность технологического контроля:

Для достижения оптимальных характеристик материала критически важно точно контролировать степень замещения атомов в кристаллической решётке. Любые отклонения в составе могут привести к снижению люминесцентных свойств и ухудшению стабильности.

2. Высокая стоимость исходного сырья:

Редкоземельные элементы, используемые в технологии (например, гадолиний и лантан), являются дорогостоящими, что может ограничивать экономическую целесообразность масштабного производства.

3. Необходимость специализированного оборудования:

Синтез и последующая обработка материала требуют применения оборудования с высокой точностью контроля температурного режима и атмосферы процесса, что увеличивает капитальные затраты на производство.

При этом, авторам не известны полноценные аналоги предлагаемой полезной модели.

Цель полезной модели заключается в разработке оптимизированного гидротермального процесса, позволяющего получать оксисульфиды цинка с высокой степенью однородности и стабильностью, а также с возможностью точной настройки их физических свойств.

Поставленная цель полезной модели является разработкой эффективного способа гидротермального синтеза оксисульфидов цинка с контролируемыми свойствами, позволяющего:

- Добиваться высокой кристалличности и равномерного распределения фаз;

- Регулировать оптический и электрохимический отклик материала путём точного подбора режимов синтеза;

- Повысить стабильность фотокаталитической активности при длительной эксплуатации;

- Обеспечить масштабируемость технологии для промышленного производства с использованием

доступных и экологически безопасных исходных материалов.

Технический результат

Применение предлагаемого способа позволяет получить оксисульфиды цинка с оптимизированными характеристиками, что обеспечивает:

- Значительное увеличение эффективности фотоэлектрохимического разложения воды за счёт улучшенного разделения носителей заряда.

- Расширенный спектр поглощения света за счёт формирования гетерофазной структуры, что позволяет использовать более широкий диапазон солнечного излучения.

- Высокую стабильность материала в агрессивных средах благодаря улучшенной кристалличности и минимальному содержанию дефектов.

- Возможность адаптации технологического процесса под различные условия, что способствует снижению себестоимости и повышению конкурентоспособности технологии.

Предлагаемая полезная модель направлена на получение оксисульфидов цинка ($Zn(O,S)$) с контролируемыми свойствами, позволяющего получить материал с оптимизированной кристаллической структурой и адаптивными оптическими характеристиками и состоит из следующих этапов:

Технический результат Растворение реагентов:

- Ацетат цинка дигидрат ($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$) и тиомочевина (CH_4N_2S)

растворяются в дистиллированной воде в массовом соотношении 1:1. Это обеспечивает поступление ионов Zn^{2+} и S^{2-} , необходимых для формирования оксидно-сульфидной структуры.

Предварительное перемешивание и смешивание растворов:

- Полученные растворы перемешиваются отдельно, а затем объединяются и дополнительно перемешиваются для обеспечения однородности реакционной среды.

Гидротермальная обработка:

- Смешанный раствор помещается в автоклав с тефлоновой облицовкой и подвергается гидротермальной обработке при температуре 180-200 °С в течение 18-24 часов. Такой режим позволяет провести реакцию в закрытой системе под давлением, что способствует образованию кристаллических фаз с минимальным количеством дефектов.

Охлаждение и отделение продукта: автоклав охлаждают до 20–25 °С; суспензию центрифугируют при 5000 об/мин, 5 мин, 25 °С.

Промывка и сушка:

- Осадок промывается дистиллированной водой и органическим растворителем дистиллированной водой и этанолом в соотношении 1:1, для удаления остаточных примесей и рН, после чего высушивается при температуре 60 °С 3 часа (180 минут) до нейтрального

Дополнительная термическая обработка (отжиг): о Далее подвергается дополнительной термической обработке при температуре при 350-500 °С в

течение 2 часов для повышения кристалличности и стабильности полученного оксисульфидного продукта.

Нанесение на подложки и окончательный отжиг.

○ Полученный после отжига порошок $Zn(O,S)$ диспергируют в 10%-ном водном растворе мочевины с добавлением 0,1 об.% концентрированного аммиака (рН 9–10) до получения однородной суспензии (2 г порошка / 50 мл). Стекланные подложки размером 20×20 мм, предварительно очищенные в ультразвуковой ванне ацетоном и метанолом, погружают в суспензию на 60 с при $40^\circ C$, затем извлекают со скоростью ≈ 2 см $мин^{-1}$ и сушат на воздухе при $60^\circ C$ 5 мин. Операцию окунаениясушки повторяют три раза для формирования равномерного покрытия, после чего подложки подвергают окончательному отжигу при $400^\circ C$ в течение 30 мин (скорость нагрева $5^\circ C$ $мин^{-1}$).

Пояснение терминов:

- Ацетат цинка ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$): исходный цинковый реагент, который является источником ионов Zn^{2+} .
- Тиомочевина (CH_4N_2S): серосодержащий реагент, обеспечивающий поступление S^{2-} , необходимого для формирования сульфидной части материала.

Гидротермальная обработка: процесс проведения реакций в закрытых автоклавах при повышенных температурах и давлениях, способствующий формированию кристаллических структур. Способ гидротермального получения оксисульфида цинка, включающий растворение ацетата цинка дигидрата и тиомочевины в дистиллированной воде при массовом соотношении $Zn^{2+}:S^{2-} = 1:1$, гидротермальную обработку полученного раствора в тефлоновом автоклаве при температуре $180\text{--}200^\circ C$ в течение 18–24 ч, охлаждение автоклава до $20\text{--}25^\circ C$, отделение твёрдой фазы центрифугированием при 5000 об/мин в течение 5

мин при $25^\circ C$, промывку осадка попеременно дистиллированной водой и этанолом до нейтрального рН, сушку при $60^\circ C$ в течение 3 ч, и термический отжиг полученного порошка при $350\text{--}500^\circ C$ в течение 2 ч., синтезом с нанесением на стекланные подложки размером 20×20 мм, предварительно очищенных в ультразвуковой ванне с ацетоном и метанолом, дополнительным использованием раствора мочевины (10%) и аммиака, после чего отжигом при $400^\circ C$ в течение 30 минут полученных образцов.

• Центрифугирование: метод механического разделения твердых частиц от жидкой фазы.

• Отжиг: термическая обработка, направленная на улучшение кристаллического порядка и устранение дефектов в материале.

Сценарии применения:

• Фотоэлектрохимическое разложение воды:

○ Использование оксисульфидов цинка в качестве активного фотокаталитического слоя в фотоэлектрохимических ячейках для получения водорода, что способствует развитию экологически чистых технологий водородной энергетики.

□ Оптоэлектронные устройства:

○ Применение материала в производстве светодиодов, фотодетекторов и лазерных компонентов благодаря расширенному спектру поглощения и улучшенным оптическим свойствам.

Полученные материалы могут быть использованы в фотокаталитических элементах для разложения воды, оптоэлектронных устройствах, сенсорах и других системах, где требуется высокая эффективность преобразования солнечной энергии в химическую. Современные методы получения полупроводниковых материалов зачастую сталкиваются с трудностями в контроле морфологии, фазового состава и оптических свойств конечного продукта, что ограничивает их практическое применение.

Примеры осуществления заявляемого способа:

| Операция | Условия |
|--|---|
| Растворение | 2,19 г $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0,01 моль) + 0,76 г CH_4N_2S (0,01 моль) → 100 мл H_2O , рН $\approx 6,5$ |
| Гидротермальный синтез | $200^\circ C$, 24 ч, тефлоновый вкладыш 125 мл (заполнение 80 %) |
| Центрифугирование | 5000 об/мин, 5 мин, $25^\circ C$ |
| Промывка | 3 цикла: $H_2O \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow H_2O$ |
| Сушка | $60^\circ C$, 3 ч |
| Отжиг | $450^\circ C$, 2 ч, подъём $5^\circ C/мин$ |
| Результат: чёрно-серый порошок $Zn(O,S)$ со средним размером кристаллитов 35 нм. | |

Схема устройства:

- Анод: $Zn(O,S)/FTO$
- Катод: Pt
- Электролит: Водный раствор Na_2SO_4
- Источник света: Симулятор солнечного спектра

Принцип работы

- Освещение фотоанода → в $Zn(O,S)$ создаются e^-/h^+ -пары.
- Разделение носителей:

e^- перетекают по FTO к внешней цепи, h^+ диффундируют к поверхности полупроводника.

• Поверхностные реакции:

* $h^+ + H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ (+ e^-)$ — на фотоаноде; $2 H^+ + 2 e^-$ (с катода) $\rightarrow H_2$ — на Pt.

• Замкнутый ионный контур: H^+ и SO_4^{2-} переносят заряд в растворе, компенсируя поток электронов во внешней цепи.

• Сбор газов: водород на Pt-катоде, кислород на фотоаноде; их объём/состав анализируют, контролируя ферментную селективность ($H_2:O_2 \approx 2:1$).

Современные экологические вызовы, наряду с необходимостью сокращения выбросов парниковых газов, стимулируют развитие возобновляемых источников энергии и способствуют поиску новых, экологически чистых технологий производства водорода. Производство водорода посредством фотоэлектрохимического разложения воды представляет собой одно из наиболее перспективных направлений, поскольку этот процесс позволяет получать чистый энергоноситель без вредных выбросов и способствует снижению зависимости от ископаемых ресурсов. Ключевым элементом эффективности такого способа является выбор активного фотокаталитического материала, обладающего высокой способностью к поглощению солнечного света, эффективным разделением фотогенерируемых носителей заряда и стабильностью при длительной эксплуатации. В этой связи оксисульфиды цинка ($Zn(O,S)$) представляют собой перспективный класс полупроводников, обладающих адаптивными оптическими и электрохимическими свойствами, что позволяет их настраивать для оптимизации процессов фоторазложения воды. Традиционные методы получения полупроводников, такие как химическое осаждение из паровой фазы или электролиз, часто сопряжены с высокими энергозатратами и сложностями в контроле морфологии конечного продукта, тогда как гидротермальный синтез позволяет проводить реакции в водном растворе при относительно умеренных температурах и давлениях, что способствует получению материалов с высокой чистотой и улучшенной структурной организацией. В данном методе ключевым является контроль соотношения оксидной и сульфидной составляющих, который достигается за счёт точного выбора реагентов, их концентраций и значения pH раствора. При синтезе используются основные реагенты: ацетат цинка $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ и тиомочевина (CH_4N_2S), которые растворяются в дистиллированной воде при массовом соотношении 1:1. Полученный раствор тщательно перемешивается, после чего подвергается гидротермальной обработке в закрытых автоклавах при температуре от 180 до 200°C в течение 18–24 часов. Такие условия позволяют образовываться кристаллическим фазам с минимальным количеством дефектов, поскольку сочетание высоких температур и давления благоприятствует оптимальной кристаллизации материала. После

завершения гидротермальной обработки раствор постепенно охлаждают до комнатной температуры, что помогает сохранить полученную структуру и предотвращает термический шок, способный повлиять на морфологию продукта. Далее материал отделяют посредством центрифугирования при скорости 5000 об/мин в течение 5 минут при температуре 25°C, после чего осадок промывают дистиллированной водой и этанолом для удаления примесей и нерастворившихся компонентов. Полученный продукт сушат в сушильной печи при температуре 60°C в течение 3 часов. Для дальнейшей оптимизации структуры и повышения кристалличности материала его подвергают дополнительной термической обработке (отжигу) при температурах от 350 до 500°C в течение 2 часов, что позволяет улучшить структурный порядок и повысить стабильность при длительной эксплуатации. При синтезе пленочных структур оксисульфидов цинка особое внимание уделяется осаждению материала на предварительно очищенные стеклянные подложки размером 20 × 20 мм, обработанные в ультразвуковой ванне с ацетоном и метанолом для удаления загрязнений. Для формирования равномерного покрытия в исходный раствор дополнительно вводятся мочевины ($CO(NH_2)_2$) и аммиачный раствор, а затем осаждённый материал отжигают при температуре 400°C в течение 30 минут. Такой комплексный подход к синтезу позволяет получать оксисульфиды цинка с оптимизированной структурой, способными обеспечивать эффективное разделение фотогенерируемых электронов и дырок, что является критически важным для повышения эффективности фотоэлектрохимического разложения воды. В целом, описанный метод гидротермального синтеза представляет собой экономически эффективный и технологически адаптированный способ получения оксисульфидов цинка с заданными структурными, оптическими и электрохимическими характеристиками, что открывает широкие перспективы для применения в системах производства водорода и экологически чистых энергетических технологиях.

ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

Способ гидротермального получения оксисульфида цинка, включающий подготовку исходных компонентов, синтез порошка, термический отжиг и дополнительную обработку, **отличающийся** тем, что осуществляют растворение ацетата цинка дигидрата и тиомочевины в дистиллированной воде при массовом соотношении $Zn^{2+}:S^{2-} = 1:1$, полученный раствор гидротермально обрабатывают в тefлоновом автоклаве при температуре 180–200°C в течение 18–24 ч, охлаждают автоклав до 20–25°C, отделяют твёрдую фазу центрифугированием при 5000 об/мин в течение 5 мин при 25°C, полученный осадок промывают попеременно дистиллированной водой и этанолом до нейтрального pH, сушат при 60°C в течение 3 ч, далее осадок подвергают термическому

отжигу при температуре 350–500°C в течение 2 ч., полученный порошок диспергируют в 10 %-ном водном растворе мочевины с добавлением 0,1 об.% концентрированного аммиака при рН 9–10 до получения однородной суспензии, далее порошок синтезируют нанесением на стеклянные подложки размером 20×20 мм, которые предварительно

очищают в ультразвуковой ванне с ацетоном и метанолом, после чего подложки подвергают отжигу при температуре 400°C в течение 30 минут до получения оксисульфидов цинка с заданными структурными, оптическими и электрохимическими характеристиками.