

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2009-747**
(22) Přihlášeno: **11.11.2009**
(40) Zveřejněno: **18.05.2011**
(Věstník č. 20/2011)
(47) Uděleno: **08.04.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **18.05.2011**
(Věstník č. 20/2011)

(11) Číslo dokumentu:

302 443

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C09K 11/08 (2006.01)
G21K 4/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
FR 2930786 A1; JP 2009057568 A; JP 2008297551 A; EP 2093194 A1.

- (73) Majitel patentu:
České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a
fyzikálně inženýrská, Praha, CZ
- (72) Původce:
Čuba Václav Ing. Ph.D., Praha 6, CZ
Gbur Tomáš Bc., Ostrov, CZ
Můčka Viliam prof. Ing. Dr.Sc., Praha 8, CZ
Pospíšil Milan prof. Ing. Dr.Sc., Praha 8, CZ
- (74) Zástupce:
Ing. Květoslava Kubíčková, Doubravčická 2201, Praha
10, 10000

(54) Název vynálezu:
**Způsob přípravy nanočásticového scintilátoru
na bázi oxidu zinečnatého s vysoce intenzivní
luminiscencí**

- (57) Anotace:
Způsob přípravy nanočásticového scintilátoru na bázi oxidu
zinečnatého s vysokou intenzitou luminiscence ve VIS oblasti,
případně v UV oblasti spočívá v tom, že se fotochemicky
citlivé vodné roztoky obsahující zinečnatou sůl a lapač OH
radikálů, případně H₂O₂, a případně PVA jako stabilizátor,
ozáří UV zářením. Tuhý produkt se separuje, suší při teplotě
do 40 °C a poté tepelně zpracovává na vzduchu nebo ve vakuu
při teplotě nad 600 °C. Nanokrystalický ZnO lze pro zvýšení
intenzity UV luminiscence dopovat trojmocnými ionty galia
nebo lanthanu.

CZ 302443 B6

Způsob přípravy nanočásticového scintilátoru na bázi oxidu zinečnatého s vysoce intenzivní luminiscencí

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy nanočástic oxidu zinečnatého s vysokou intenzitou luminiscence ve viditelné, případně UV oblasti.

10

Dosavadní stav techniky

Intenzivní vývoj nanotechnologií v posledních letech souvisí se zcela specifickými vlastnostmi nanočástic oproti objemovým materiálům a z toho vyplývajícího širokého aplikačního využití v elektronice, katalýze, medicíně a zejména v optice [Schmid G.: Nanoparticles, from Theory to Application, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, Okuyama K., Leggoro I. W.: Chem. Eng. Sci. 58 (2003), 537 až 547]. Jedinečné optické vlastnosti se projevují v extrémních hodnotách indexu lomu, transparentnosti a fotoluminiscence [Grigorjeva L. et al.: Opt. Mater (2009). doi: 10.1016/j.optmat.2008.10.052.]. Toho se využívá, kromě jiného, ve vývoji a přípravě rychlých nebo superrychlých scintilátorů (s odezvou kratší než 1 ns), tedy materiálů schopných účinně transformovat vysokoenergetické záření nebo urychlené částice na ultrafialové záření nebo viditelné světlo, detekovatelné již běžnými fotodetektory. Z tohoto hlediska perspektivním a hojně studovaným materiálem je krystalický polovodivý oxid zinečnatý, případně dopovaný dalšími Me^{3+} ionty (Ga, La) apod. [Xu C. X. et al.: J. Appl. Phys. 95 (2004), 661 až 666]. Technické obtíže i ekonomické důvody spojené s růstem monokrystalů a požadavky na vysokou transparentnost těchto scintilátorů vedly dále k využití různých keramických materiálů (např. systémy ZnO/SiO_2) připravované vysokoteplotní a vysokotlakou sintrací nejprve prášků a později nanoprášků v tenkých vrstvách. Stávající metody jejich preparace jako hydrotermální syntéza [Liu B., Zeng H. C.: J. Am. Chem. Soc. 125 (2003), 4430.], plazmová syntéza [Grigorjeva L. et al.: Solid State Phenom. 106 (2007), 135.], kondenzace par v solárním reaktoru [Wang Y. W. et al.: J. Cyst. Growth 234 (2002), 171.], termické rozklady [Park W. I. et al.: Appl. Phys. Lett. 80 (2002), 4232.] apod. jsou energeticky náročné, vyžadují katalyzátor nebo matici někdy zavádějící do systému nečistoty a neumožňují optimalizovat parametry, ovlivňující finální vlastnosti scintilátorů, např. morfologii, tvar a velikost i homogenitu částic.

35

Fotochemická (pomocí UV záření) nebo radiační (pomocí vysokoenergetických částic ionizujícího záření) redukce kovových iontů nebo vysokoenergetického byla dosud využívána zejména k přípravě nanokoloidů jednoho či více kovů [Belloni J. et al.: New J. Chem. 22 (1998), 1239 až 1255.], zatímco u oxidů se podařilo připravit clustery Zn/ZnO implantací iontů zinku a fluoru do amorfní pevné matrice oxidu křemičitého [Ren F. et al.: J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006), 488 až 491.] a monokrystalický ZnO ozářením alkalického micelárního roztoku ZnSO_4 vysokoenergetickými gama paprsky ^{60}Co zdroje [Hu Y. et al.: Inorg. Chem. 44 (2005), 7280 až 7282.] dávkou 200 kGy. Roztok obsahoval koncentrovaný síran zinečnatý (14g/l), hydroxid draselný a cetyl-metylamonium bromid (CTAB), bez kterého popsany postup přípravy nefunguje. Ozařováním vznikla v roztoku soustava šesterečných krystalků ZnO , dlouhých cca 8 μm (nejedná se tedy o nanočástice). Tvar těchto krystalů a jejich velikost je dána právě přítomností CTAB. Takto připravený materiál nevykazoval rychlou luminiscenci v UV oblasti, nutnou pro aplikaci materiálu jako scintilátoru. Mechanismus tvorby ZnO v obdobném systému byl studován pulzní radiolýzou [Rath M. C. et al.: Rad. Phys. Chem. 78 (2009), 77 až 80].

50

Cílem obou výše zmíněných prací bylo připravit radiačně ZnO a studovat mechanismus jeho tvorby.

Podstata vynálezu

5 Nedostatky výše popsaných metod řeší nový způsob přípravy nanočástic s vysokou intenzitou luminiscence v UV/VIS oblasti podle vynálezu, spočívající v tom, že se na reakční vodný roztok fotochemicky citlivé sloučeniny obsahující ionty Zn^{2+} a lapač OH radikálů působí ultrafialovým zářením o vlnové délce 250 až 350 nm při maximálně teplotě 70 °C po dobu nutnou k redukci iontů Zn^{2+} a následné oxidaci kyslíkem za vzniku jemně dispergované tuhé fáze, obsahující oxid zinečnatý, tuhá fáze je následně separována, sušena při teplotě 40 až 100 °C a je poté tepelně
10 opracována při teplotě 600 až 1000 °C.

S výhodou se působí UV zářením rtuťové výbojky o výkonu 40 až 160 W.

15 Lapač OH radikálů je vybrán ze skupiny tvořené alifatickými alkoholy nebo polyvinylalkoholem nebo solemi organických kyselin obsahující anion COOH^- .

Následná oxidace se realizuje kyslíkem obsaženým v reakčním vodném roztoku nebo k reakčnímu vodnému roztoku může být přidán peroxid vodíku.

20 S výhodou reakční vodný roztok obsahuje stabilizátor nanočástic –polyvinylalkohol.

S výhodou mohou být do reakčního vodného roztoku dodány trojmocné ionty Ga^{3+} a La^{3+} o koncentraci 0,1 až 5 % hmotn., vztaheno na hmotnost rozpuštěného Zn^{2+} . Tepelné opracování se provádí na vzduchu nebo ve vakuu.

25 Způsobem přípravy podle vynálezu se získají nanočástice oxidu zinečnatého se stejnoměrnou velikostí a vysoce účinnou luminiscencí v UV/VIS oblasti. Velikost částic ZnO a jejich výsledné vlastnosti lze ovlivnit zejména volbou vhodného složení roztoku, intenzitou použitého záření, dobou ozařování a následnou tepelnou úpravou.

30 Výchozí roztok musí obsahovat zinečnatou sůl (dusičnan nebo mravenčan zinečnatý), propan-2-ol jako lapač OH radikálů nebo polyvinylalkohol, který funguje současně jako lapač OH radikálů a jako stabilizátor nanočástic zabráňující přílišnému růstu jejich velikosti; do roztoku lze přidat také peroxid vodíku pro zvýšení výtěžku procesu. K ozařování lze použít zdroje UV záření
35 o vlnové délce 100 až 350 nm a minimálním zářivém výkonu 40 W.

Navržený patentový postup se od výše uvedených radiačních metod liší zejména typem roztoku (micelární roztok versus běžný vodný roztok), použitými přísadami (síran zinečnatý versus dusičnan nebo mravenčan zinečnatý, náš systém navíc obsahuje stabilizátor nanočástic a peroxid vodíku pro zvýšení výtěžku). Hlavní rozdíl spočívá v použitém záření (složení roztoku v navrženém patentovém postupu umožňuje iniciovat reakci UV zářením, což je značná praktická i ekonomická výhoda). V našem případě navíc není nutno upravovat pH do alkalické oblasti přidáváním louhu. Další rozdíl je ve vlastnostech, velikosti a tvaru připraveného materiálu. Nanokrystalky ZnO připravené naším postupem mají kulovitý tvar a stejnoměrnou velikost (25 až 160 nm)
40 a dávají rychlou luminiscenci v UV oblasti, což je činí vhodnými pro aplikaci v oblasti scintilátorů. Výhodou nového postupu je také možnost modifikace luminiscenčních charakteristik (intenzita a poloha emisního maxima) volbou výchozího prekursoru (typ zinečnaté soli) a teplotou nebo atmosférou opracování (vzduch nebo vakuum). Při tepelném opracování dochází k rozkladu zbytků organických příměsí (tedy vlastně k čištění materiálu), rekrytalizaci nanočástic (provázene jejich zvětšováním) a k vyhojování mřížkových poruch. Atmosféra má vliv na přítomnost kyslíkových vakancí (ZnO je deficitní vůči kyslíku, ve vakuu je tato deficitnost zachována. Opracováním na vzduchu lze kyslíkové vakance vyhojovat). Významným rozdílem je i možnost dopování ZnO vícevalentními ionty Ga^{3+} a La^{3+} přímo v průběhu ozařování, jak je popsáno
50 v dalším textu.

55

Konkrétní využití fotochemické techniky podle vynálezu je patrné z následujících příkladů.

Příklady provedení

5

Příklad 1

Reakční vodný roztok 2-propanolu (lapač OH radikálů) o koncentraci 0,6 mol/l a dusičnanu zinečnatého o takové koncentraci, aby celkové množství rozpuštěného zinku bylo minimálně 1 g/l byl ozařován UV-C zářením rtuťové výbojky o zářivém výkonu (60W) v geometrii 4π po dobu 2x30 minut. Reakční vodný roztok byl chlazen. Při vystoupení teploty na 70 °C bylo ozařování přerušeno. Oxidačním činidlem je v tomto případě kyslík rozpuštěný ve výchozím roztoku. Vzniklý jemně dispergovaný tuhý produkt byl oddělen ultrafiltrací, vysušen při 40 °C a opraco-

15 ván na vzduchu nebo ve vakuu při teplotě 600 °C. Takto získaný čistý ZnO má velikost částic 25 až 50 nm.

Příklad 2

20

Reakční vodný roztok polyvinylalkoholu (dále PVA) jako lapače OH radikálů a současně stabilizátoru nanočástic o koncentraci 10^{-5} mol/l, mravenčanu zinečnatého o takové koncentraci, aby celkové množství rozpuštěného zinku bylo minimálně 1 g/l a s přidavkem peroxidu vodíku, byl ozařován UV-C zářením rtuťové výbojky o zářivém výkonu 160 W v geometrii 4π po dobu 1x30 minut. Mravenčan zinečnatý, obsahující ionty COOH^- působí současně jako lapač OH radikálů. Reakční vodný roztok byl chlazen vzduchem, aby jeho teplota během ozařování nepřesáhla 70 °C. Vzniklá tuhá fáze, tvořená nanočásticemi ZnO obalenými PVA byla oddělena ultrafiltrací a vysušena při 40 °C. Po tepelném rozkladu PVA obálky při 500 °C byl takto získaný čistý ZnO dále opracován na vzduchu při teplotách 800 °C. Po tepelném opracování má produkt velikost

30 částic 80 až 120 nm.

Příklad 3

35 Reakční vodný roztok mravenčanu zinečnatého o takové koncentraci, aby celkové množství rozpuštěného zinku bylo minimálně 0,5 g/l a peroxidu vodíku byl ozařován UV-C zářením rtuťové výbojky o zářivém výkonu 40 W v geometrii 4π po dobu 1x30 minut. Ozařovaný roztok byl chlazen vzduchem, aby jeho teplota během ozařování nepřesáhla 70 °C. Vzniklá tuhá fáze, tvořená nanočásticemi ZnO byla oddělena ultrafiltrací a vysušena při 40 °C. Získaný čistý ZnO byl dále

40 opracován ve vakuu (100 Pa) při teplotě 1000 °C. Po tepelném opracování má produkt velikost částic 80 až 160 nm.

Optické vlastnosti vyrobených materiálů v uvedených příkladech jsou podobné. Z optického hlediska se jedná o vysoce čistý ZnO; intenzita VIS luminiscence je až o 20 % vyšší v porovnání se standardem $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), materiály mají dobře tvarovanou odezvu v UV oblasti, kvantitativně srovnatelnou s monokrystalickým ZnO (Tokyo Denpa).

45

Intenzitu UV luminiscence je dále možné ovlivnit dopováním ZnO trojmocnými ionty Ga^{3+} a La^{3+} . Pokud je do všech popsaných roztoků přidán dusičnan galitý nebo octan lantanitý o takové koncentraci, aby množství rozpuštěného Ga^{3+} (La^{3+}) bylo v rozmezí 0,1 až 5 % hmotn. vzhledem k množství rozpuštěného Zn^{2+} , dojde při fotolýze k zabudování Me^{3+} iontů do krystalické mřížky ZnO, aniž by došlo k jejímu porušení. Výsledkem je zvýšení UV luminiscence o 10 až 20 %.

50

UV výbojka je při ozařování chlazená vzduchem a nádoba s ozařovaným roztokem je ponořena do vodní lázně, aby teplota roztoku během ozařování nepřesáhla 70 °C. Popsaný způsob přípravy ZnO je také charakteristický velmi vysokým výtěžkem tuhé fáze (70 až 85 %).

- 5 Při použití dusičnanu zinečnatého jako výchozí látky ve vodném roztoku 2-propanolu je výsledným produktem vždy čistý krystalický ZnO. V příkladech 2 a 3 je jako výchozí látka použit mravenčan zinečnatý. Při použití mravenčanu působí anion COOH^- jako lapač OH radikálů. U těchto vzorků produktem radiačního opracování je převážně ZnO (ale amorfni) a částečně ZnCO_3 . Termickým opracováním dojde v prvním případě k přechodu na krystalickou strukturu a v druhém případě k rozkladu uhličitánu na ZnO.

Průmyslová využitelnost

- 15 Způsob přípravy nanočásticového scintilátoru na bázi oxidu zinečnatého podle vynálezu lze využít při přípravě kompozitních optických materiálů, skládajících se z transparentní nosné matrice a scintilátoru, který je v ní zabudován. Další možností je výroba scintilátoru lisováním přímo z práškového ZnO. Nanočásticový ZnO připravený podle vynálezu může najít uplatnění také jako polovodič nebo práškový katalyzátor.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 25
1. Způsob přípravy nanočásticového scintilátoru na bázi oxidu zinečnatého s vysokou intenzitou luminiscence v UV/VIS oblasti, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se na reakční vodný roztok fotochemicky citlivé sloučeniny obsahující ionty Zn^{2+} a lapač OH radikálů působí ultrafialovým zářením o vlnové délce 250 až 350 nm při maximální teplotě 70 °C po dobu nutnou k redukci iontů Zn^{2+} s následnou oxidací kyslíkem za vzniku jemně dispergované tuhé fáze obsahující oxid zinečnatý, přičemž tato tuhá fáze se následně separuje, suší při teplotě do 40 °C a poté tepelně zpracovává při teplotě 600 až 1000 °C.
 - 30 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se působí UV zářením rtuťové výbojky o výkonu 40 až 160 W.
 3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že lapač OH radikálů je vybrán ze skupiny tvořené alifatickými alkoholy nebo polyvinylalkoholem nebo solemi organických kyselin obsahující anion COOH^- .
 - 40 4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že následná oxidace se realizuje kyslíkem obsaženým v reakčním vodném roztoku.
 - 45 5. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že reakční vodný roztok obsahuje peroxid vodíku.
 6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že reakční vodný roztok obsahuje stabilizátor nanočástic vybraný ze skupiny tvořené polyvinylalkoholem.
 - 50 7. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že reakční vodný roztok se dopuje trojmocnými ionty Ga^{3+} a La^{3+} v koncentraci 0,1 až 5 % hmotn., vztaženo na hmotnost rozpuštěného Zn^{2+} .

8. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že tepelné opracování se provádí na vzduchu.

5 9. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že tepelné opracování se provádí ve vakuu.

10

Konec dokumentu
