

УДК. 54.056

Синтез наночастиц оксида цинка их применение в качестве антикоррозионной добавкиН.А. Самоварова, И.Н. Шевченко, Г.В. Лямина

Научный руководитель: к.т.н. А.Э. Илела

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: nas59@tpu.ru**Synthesis of zinc oxide and their application**N.A. Samovarova, I.N. Shevchenko, G.V. Lyamina

Scientific Supervisor: Ph.D. A.E. Ilala

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: nas59@tpu.ru

Abstract. In present work describes the preparation of ZnO nanoparticles using several different methods such as filtration, microwave synthesis, hydrothermal, and nanospray method. According to the characteristic of spray drying method, we can obtain nanoparticles with a size of about 100 nm to 10 μ m. It has been shown that Y8A steel inhibitor containing oxide particles by nanospray drying method provides the most effective anti-corrosion protection. The prepared nanoparticle were characterized by BET, SEM, and XRD analysis.

Key words: ZnO nanoparticles, nanospray drying, anti-corrosion protection.

Введение

Наночастицы ZnO обладают рядом востребованных свойств, оптических, антибактериальных, химической и фотохимической стабильностью и т.д. Как правило, они малотоксичны, однако, при более высоких концентрациях, могут представлять значительный риск для окружающей среды и живых организмов [1, 2].

Для успешного применения наночастиц ZnO в той или иной области важным фактором является контроль размера и формы растущих наночастиц. Для получения наночастиц оксида цинка используется несколько технологических приемов, таких как методы термического гидролиза, гидротермальная обработка, золь-гель метод, метод конденсации пара, пиролиз распылением и термохимические методы [3]. Простота, высокая скорость и низкая стоимость их производства – вот некоторые аспекты, которые обуславливают выгодность использования того или иного метода.

В нашей работе для получения наночастиц оксида цинка мы прилагаем использовать метод нанораспылительной сушки (НРС). Он позволяет контролировать размер частиц от 10 мкм до 200 нм. Полученные частицы имеют степень чистоты до 90 процентов [4, 5]. Для сравнения морфологии и фазового состава использовали также метод осаждения с фильтрацией (Ф) микроволновой метод (СВЧ) и гидротермальным синтез (Гт).

Экспериментальная часть

Образцы получали из 0,5М раствора $Zn(NO_3)_2$ методом обратного раствором гидроксида натрия. Образовавшийся осадок промывали дистиллированной водой до полного удаления ионов натрия из образца. Для фильтрации полученный осадок (рН = 7) высушивали в нагревательной печи при 70 °С для ускорения процесса гидролиза и удаления побочных продуктов. Твердую фазу из суспензии выделяли методами НРС, СВЧ, фильтрацией. Все полученные порошки отжигали 1 ч с выдержкой 5 мин при 350°С для удаления побочных продуктов и влаги.

Полученные частицы добавляли к маслу пихты и испытывали в качестве антикоррозионного состава для стали У8А.

Результаты

На рис. 1 представлены фотографии порошков одинаковой массы до и после термообработки. Видно, что порошок ZnO_{HPC} имеет мелкий размер и большую удельную поверхность по сравнению с другими методами, так как занимает самый большой объем. Следующий по объему – $ZnO_{ГМ}$. Самый маленький объем занимает порошок $ZnO_{СВЧ}$. После обжига закономерность сохраняется для порошков ZnO_{HPC} , $ZnO_{ГМ}$, $ZnO_{СВЧ}$. А для порошка, полученного фильтрацией, наблюдается значительная усадка. Очевидно, что самые плотные частицы образуются при фильтрации, а самые пористые дает распылительная сушка.

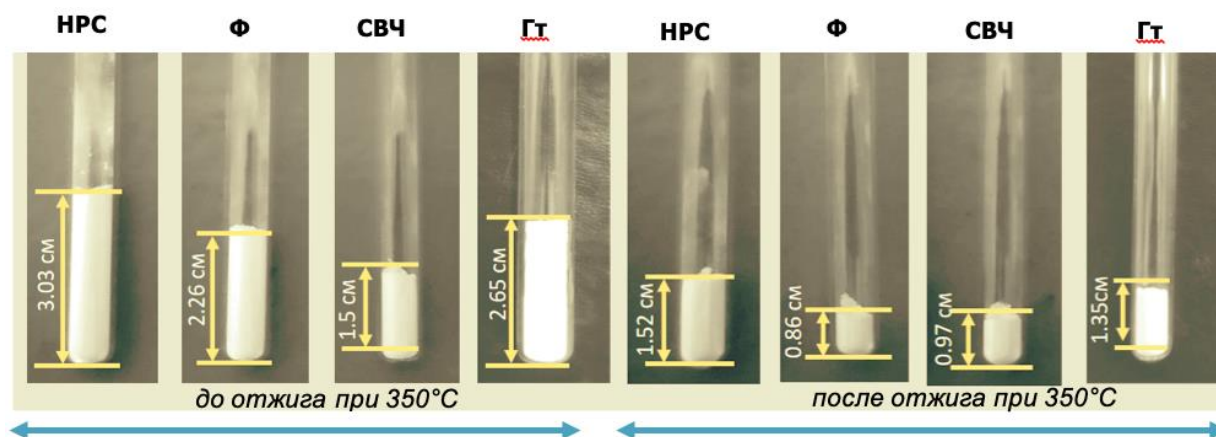


Рис. 1. Порошки $m = 0,46$ г до и после отжига при 350 °C

Результаты БЭТ согласуются с визуальными наблюдениями не полностью. Видно, что ZnO_{HPC} имеет наибольшую удельную поверхность. Значения удельной поверхности порошка, полученного распылительной сушкой и СВЧ-сушкой близки, но объем сильно отличается. В свою очередь гидротермальный способ обеспечивает сравнимый объем с методом HPC, однако имеет самое маленькое значение удельной поверхности. Как правило, это связано с тем, что гранулы имеют скрытые поры.

Таблица 1

Результаты РФА и SALD анализа ZnO

Метод	T, °C	Фазовый состав, %	ОКР	БЭТ
Фильтрация	350	ZnO – 95 NaNO ₃ -5	58,91 12,43	$1,26 \pm 0,05$
HPC		ZnO - 100	28,63	$13,19 \pm 0,19$
СВЧ		ZnO - 100	47,06	$11,04 \pm 0,02$
Гидротермальный		ZnO - 100	32,50	$4,05 \pm 0,04$

Из табл. 1 видно, что использование разных методов дает различия в размере ОКР продукта. Эти данные хорошо согласуются с соотношением объемов полученных частиц. Метод распылительной сушки обеспечивает меньший размер кристаллитов, затем идет гидротермальный метод; СВЧ и фильтрация позволяют получать частицы с наибольшими значениями ОКР.

На рис. 2 показано применение оксида цинка как антикоррозионной добавки к маслу пихты. Диаграммы, построенные в координатах Найквиста, демонстрируют улучшение антикоррозионных свойств, при использовании покрытия на основе МП для обеих сталей (рис. 2, а, б, кривые 2). Добавление наночастиц приводит к дальнейшему росту сопротивления (рис. 2, а, б, кривые 3–5). Показано что для стали У8А ингибитор, содержащий частицы оксида, полученного методом нанораспылительной сушки, обеспечивает наиболее эффективную антикоррозионную защиту. Это видно по максимальным значениям диаметров окружностей

4 и 3 на рис. 2, а, б, соответственно. В частности, для стали У8А использование МП-ZnO_{НРС} привело к увеличению сопротивления с 155,1 $\Omega \cdot \text{см}^2$ до 1425 $\Omega \cdot \text{см}^2$.

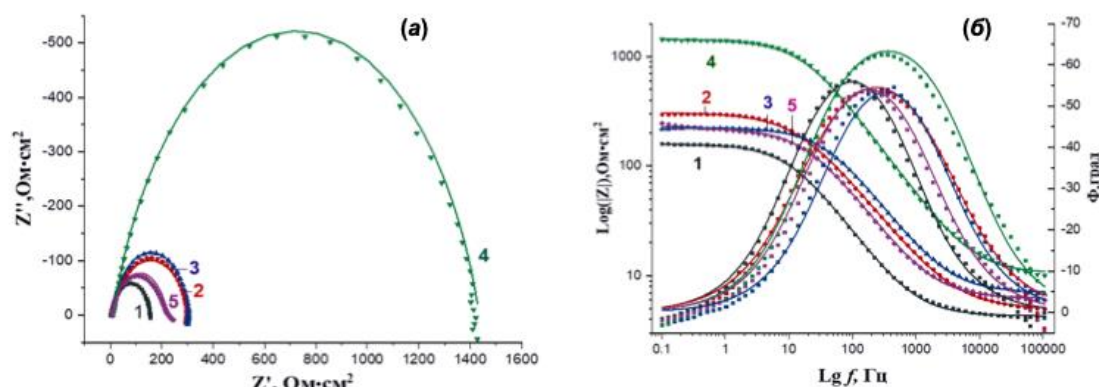


Рис. 2. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б) для У8А в растворе 0,1 М НСl:
1 – без ингибитора, 2 – МП, 3 – МП-ZnO_Ф, 4 – МП-ZnO_{НРС}, 5 – МП-ZnO_{СВЧ}

Таблица 2

Параметры коррозии, полученные методом ЭИС в 0.1М НСl

Ингибитор коррозии	$R_s, \Omega \cdot \text{см}^2$	$R_{dl}, \Omega \cdot \text{см}^2$	C_{dl}	$\eta, \%$
У8А	4,283	155,1	0,24	-
У8А+МП	4,975	302,9	0,14	48,79
У8А+МП+ZnO _Ф	6,849	301,1	0,24	48,48
У8А+МП+ZnO _{НРС}	10,49	1425	0,15	89,12
У8А+МП+ZnO _{СВЧ}	6,185	216,6	0,11	28,39

Заключение

1. Удельная поверхность для частиц ZnO_Ф, ZnO_{СВЧ}, ZnO_{НРС}, ZnO_{ГМ} составляет 1,26, 11,04, 13,19, 4,05 м²/г, соответственно.
2. Показано, что сопротивление переноса заряда в ряду У8А–МП–ZnO_Ф, У8А–МП–ZnO_{НРС}, У8А–МП–ZnO_{СВЧ} составляет 301,1, 1425 и 216,6 $\Omega \cdot \text{см}^2$, соответственно. Эффективность ингибитора составила 48,79, 89,12 и 28,39 %, соответственно.

Список литературы

1. Raha S., Ahmaruzzaman M. ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives // Nanoscale Adv. – 2022. – Vol. 4. – P. 1868–1925.
2. Mandal A.H., Ghosh S., Adhurya D. Exploring the impact of zinc oxide nanoparticles on fish and fish-food organisms: A review // Aquaculture reports. – 2024. – Vol. 36, № 102028.
3. Dey S., Mohanty D.L. A critical review on zin oxide nanoparticles: Synthesis, properties and biomedical // Intelligent pharmacy. – 2025. –Vol. 3(1). – P. 53–70.
4. Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., Амантай Д., Колосов П.В., Чепрасова М.Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.33, № 2. – С. 119–124.
5. Лямина Г.В., Шевченко И.Н., Данилова Т.В. Разработка ингибитора коррозии на основе суспензий наночастиц оксида цинка для сталей в кислых средах // Бутлеровские сообщения. – 2022. –Т.71, № 7. – С. 20–28.