



(10) DE 10 2022 129 765 A1 2024.05.16

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2022 129 765.9**
(22) Anmeldetag: **10.11.2022**
(43) Offenlegungstag: **16.05.2024**

(51) Int Cl.: **C01G 9/08 (2006.01)**
C01G 99/00 (2010.01)
C09K 11/56 (2006.01)
C01F 17/288 (2020.01)

(71) Anmelder:
**Universität Bremen, Körperschaft des
öffentlichen Rechts, 28359 Bremen, DE**

(74) Vertreter:
**BOEHMERT & BOEHMERT Anwaltspartnerschaft
mbB - Patentanwälte Rechtsanwälte, 28359
Bremen, DE**

(72) Erfinder:
Castillo, Martin, 28359 Bremen, DE

(56) Ermittelte Stand der Technik:
US 2020 / 0 109 060 A1

GOROSHIN, S. ; LEE, J. H. S. ; FROST, D. L.:
Combustion synthesis of ZnS in microgravity. In:
Twenty-Fifth Symposium (International) on
Combustion, 1994, S. 1651-1657. – ISSN 0082-
0784

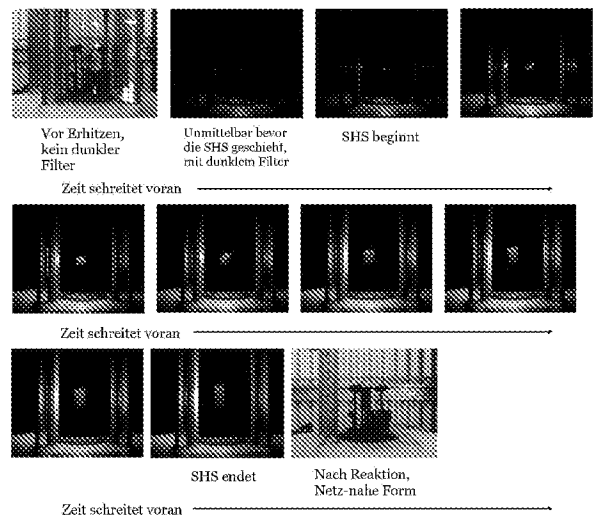
LEE, J.H.S ; GOROSHIN, S.: SHS processing of
ZnS in microgravity. In: 3rd IUMRS International
Conference on Advanced Materials, Sunshine
City, Ikebukuro, Tokyo, Japan, August 31-
September 4 1994. Vol. 16A, S. 653-658. – ISBN
0444819932

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Herstellung ultrafeiner Teilchen einer Verbindung des ZnS-Typs bei niedrigerSchwerkraft**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ultrafeinen Partikeln einer Verbindung AB vom ZnS-Typ, umfassend die Schritte: a) Mischen von Pulvern von A und B oder Vorläufern davon, um eine Pulvermischung zu bilden; b) Füllen der Pulvermischung in eine Form; c) Bereitstellen der Form, die mit der Pulvermischung gefüllt ist, in einer Reaktionskammer, wobei die Reaktionskammer geeignet ist, Experimente mit geringer Schwerkraft unter inerter Atmosphäre durchzuführen; d) Umsetzen der Mischung unter geringer Schwerkraft von weniger als 1G, um die Verbindung AB zu bilden; wobei A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zn, Cd, Be, Mg, Al, Ga, Ti, Ra, La, V, Mn, Cu, Fe, Zr, Ag, Pt, Re, W, Ba, Ge, As, Se, Te, Bi, Po und Mischungen davon; und B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus S, In, P, Cd und F, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen durch Kugelmischen für mindestens 3 Stunden durchgeführt wird. Die vorliegende Erfindung ist ferner auf die erhaltenen ultrafeinen Partikel einer Verbindung AB vom ZnS-Typ und deren Verwendung gerichtet.



Beschreibung

[Technisches Gebiet]

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ultrafeinen Partikeln einer Verbindung AB vom ZnS-Typ, umfassend die Schritte: a) Mischen von Pulvern von A und B oder Vorläufern davon, um eine Pulvermischung zu bilden; b) Füllen der Pulvermischung in eine Form; c) Bereitstellen der Form, die mit der Pulvermischung gefüllt ist, in einer Reaktionskammer, wobei die Reaktionskammer geeignet ist, Experimente mit geringer Schwerkraft unter inerter Atmosphäre durchzuführen; d) Umsetzen der Mischung unter geringer Schwerkraft von weniger als 1G, um die Verbindung AB zu bilden; wobei A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zn, Cd, Be, Mg, Al, Ga, Ti, Ra, La, V, Mn, Cu, Fe, Zr, Ag, Pt, Re, W, Ba, Ge, As, Se, Te, Bi, Po und Mischungen davon; und B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus S, In, P, Cd und F, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen durch Kugelmischen für mindestens 3 Stunden durchgeführt wird. Die vorliegende Erfindung ist ferner auf die erhaltenen ultrafeinen Partikel einer Verbindung AB vom ZnS-Typ und deren Verwendung gerichtet.

[Stand der Technik]

[0002] Beleuchtung, Bildschirme und Anzeigen verbrauchen enorme Mengen an Energie. Globale Trends, signifikant weniger Energie zu verbrauchen und die Batterielebensdauer zu erhöhen, haben zur erneuten Untersuchung von elektrolumineszierenden Materialien geführt. Der Stand der Technik für solche Materialien, wie z. B. Materialien vom ZnS-Typ, ist in den letzten 30 Jahren nicht viel weiterentwickelt worden und daher besteht viel Potenzial, die elektrolumineszierenden Eigenschaften dieser Materialien mit fortgeschrittenen Verarbeitungstechniken zu verbessern. Selbstausbreitende Hochtemperatursynthese (SHS) verwendet einen schnellen exothermen Prozess, der hohe Energie und Nichtlinearität einbezieht, gekoppelt mit einer hohen Abkühlrate, um Materialien herzustellen, die außerhalb der normalen Gleichgewichtsgrenzen gebildet sind und somit einzigartige Eigenschaften besitzen. Die Eliminierung der Schwerkraft während dieses Prozesses ermöglicht es Kapillarkräften, das Mischen der Reaktanten zu dominieren, was zu einer besseren und verbesserten Homogenität in den Produktmaterialien führt. Materialien vom ZnS-Typ wurden zuvor in reduzierter Schwerkraft und normaler Schwerkraft hergestellt.

[0003] Herkömmlicherweise werden elektrolumineszierende anorganische Materialien in Massenverfahren durch Nasschemie unter Verwendung nicht optimierter Methoden hergestellt. Diese Massenproduktion und Massensynthese war ausreichend, um ineffiziente billige Low-End-Anzeigematerialien herzustellen. Ein großer Teil dieses Typs von elektrolumineszierendem Material ist derzeit in Fahrzeug-, Uhren- und billigen Mobiltelefonanzeigen und -bildschirmen zu finden. Darüber hinaus sind diese Materialien kostengünstig zu gewinnen und derzeit gibt es ausreichende Ressourcen in der Welt, um sie auf eine kontinuierliche Weise herzustellen. Die reichhaltigen natürlichen Ressourcen und billigen Massenherstellungsverfahren zur Herstellung dieses Materials haben vorgeherrscht und es gab seit etwa 30 Jahren keine kritischen Fortschritte bei Materialien vom ZnS-Typ oder den zugehörigen Verarbeitungstechniken.

[0004] Der erste Mangel bei der Herstellung ultrahochhomogener kristalliner elektrolumineszierender Materialien ist die Fähigkeit, die Reaktanten, wie z. B. Zn+S+Dotierstoff, zu kombinieren. Die Löslichkeit eines beliebigen Dotierstoffs in einkristallinem ZnS ist gering, aber die Beobachtung der Lumineszenz in dem ZnS +Dotierstoffsystem erfordert relativ hohe Konzentrationen des Dotierstoffs in der ZnS-Struktur, gefolgt von einer hohen Oberfläche und kleinen Teilchengrößen.

[0005] Selbstausbreitende Hochtemperatursynthese (SHS) ist ein ziemlich neuartiges Verfahren, das höhere Konzentrationen von Dotierstoff in der ZnS-Struktur erreichen kann, um die endgültige Elektrolumineszenz zu verbessern. SHS ermöglicht schnelle Abkühlraten, Bildung von Hochtemperaturphasen- und intermetallischen Materialien, Bildung von Produkten mit hoher Dichte und hoher Reinheit.

[0006] SHS ist ein Prozess, der Reaktionsexothermie verschiedener Chemikalien beim Zünden extrahiert. Temperatur-Enthalpie-Beziehungen bestimmen theoretisch, ob SHS-Reaktionen möglich sind. Eine SHS-Reaktion findet statt, wenn 1) die Enthalpie der Produkte einen größeren negativen Wert als der Reaktant aufweist, 2) die adiabatische Temperatur (T_{ad}) > 1800 °C beträgt und 3) genügend Enthalpie vorhanden ist, um die nächste Schicht unter Berücksichtigung von Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung zu zünden. Die adiabatische Temperatur (T_{ad}) ist die theoretische Temperatur, die der maximalen Temperatur entspricht, die während der Reaktion ohne Wärmeverlust erreicht wird. Wenn ein signifikanter Wärmeverlust vorhanden ist, wird sich die Reaktion nicht aufrechterhalten. Unter Berücksichtigung von Wärmeverlust unter nicht adia-

batischen Bedingungen ist die gemessene maximale Temperatur, die während der Reaktion erreicht wird, die Verbrennungstemperatur (T_c).

[0007] Mikroschwer-SHS-Verarbeitung von Materialien führt bekanntermaßen zu einer höheren Homogenität und höheren Kristallinität aufgrund der Eliminierung großer konvektiver Kräfte, die in normaler Schwerkraft während schneller Abkühlprozesse vorhanden sind, und der Eliminierung von schwerkraftgetriebenen Auftriebskräften.

[0008] Die experimentelle Vorgehensweise für einen typischen SHS-Prozess kann wie folgt zusammengefasst werden:

1. Pulver messen und mischen
2. Pellet pressen oder Form für Pulver herstellen
3. Kammer zusammenbauen und Probe reagieren

[0009] Der erste Teil beinhaltet das Messen und Mischen von Pulvern, das in einer Glovebox durchgeführt wird, um Oxidation und Effekte durch Feuchtigkeit zu vermeiden. Pulver werden normalerweise mit dem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 für Zn und S und mit weiteren Dotierstoffen gemischt.

[0010] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen AB vom ZnS-Typ bereitzustellen, das die vielseitigen Nachteile des Stands der Technik überwindet.

[0011] Die obige Aufgabe kann durch die vorliegende Offenbarung, wie nachstehend beschrieben, gelöst werden.

[Technische Lösung]

[0012] In einem ersten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von ultrafeinen Partikeln einer Verbindung AB vom ZnS-Typ bereit, umfassend die Schritte: a) Mischen von Pulvern von A und B oder Vorläufern davon, um eine Pulvermischung zu bilden; b) Füllen der Pulvermischung in eine Form; c) Bereitstellen der Form, die mit der Pulvermischung gefüllt ist, in einer Reaktionskammer, wobei die Reaktionskammer geeignet ist, Experimente mit geringer Schwerkraft unter inerter Atmosphäre durchzuführen; d) Umsetzen der Mischung unter geringer Schwerkraft von weniger als 1G, um die Verbindung AB zu bilden; wobei A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zn, Cd, Be, Mg, Al, Ga, Ti, Ra, La, V, Mn, Cu, Fe, Zr, Ag, Pt, Re, W, Ba, Ge, As, Se, Te, Bi, Po und Mischungen davon; und B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus S, In, P, Cd und F, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen durch Kugelmischen für mindestens 3 Stunden durchgeführt wird.

[0013] In einem zweiten Aspekt ist die vorliegende Erfindung ferner auf die erhaltenen ultrafeinen Partikel einer Verbindung AB vom ZnS-Typ gerichtet.

[0014] In einem dritten Aspekt wird die Verwendung der erhaltenen ultrafeinen Partikel einer Verbindung AB vom ZnS-Typ offenbart.

[0015] Überraschenderweise wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren Zugang zu ultrafeinen Partikeln von Verbindungen AB vom ZnS-Typ gibt, die in hohen Ausbeuten bis zur vollständigen Umwandlung erhalten werden können. Ferner zeigen die Verbindungen AB eine sehr feine Mikrostruktur mit kleinen Teilchengrößen und hohen Oberflächen.

[Vorteilhafte Lösung]

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, hochhomogene feine Kristalle des ZnS-Typs (Verbindung AB) in ausgezeichneten Ausbeuten zu erhalten. Insbesondere ist es gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung möglich, dass hohe Mengen an Dotierstoffen in die Kristalle vom ZnS-Typ eingeführt werden können, während die Oberfläche hoch ist und die Teilchengröße klein/fein ist.

[Detaillierte Beschreibung]

[0017] Die scheinbare relative Gründichte (GD) kann wie unten in Gleichung 1 gezeigt berechnet werden

$$GD = \frac{AD}{TD} \times 100\% \quad (\text{Gleichung 1})$$

wobei AD die tatsächliche Dichte und TD die theoretische Dichte ist.

[0018] Die tatsächliche Dichte wird durch einfaches Teilen der Masse in das Volumen berechnet und die theoretische Dichte wird unten berechnet,

$$TD = \sum_r W_r D_r \quad (\text{Gleichung 2})$$

wobei die Summe der einzelnen Gewichtsanteile der Reaktanten (r) mit der Dichte jedes Reaktanten multipliziert wird.

Verbindung AB

[0019] Die Verbindung AB ist ein kristallines Material vom ZnS-Typ. Kristalline Materialien vom ZnS-Typ existieren hauptsächlich in den kristallographischen Formen der Zinkblende (ZB) oder anderweitig als Sphalerit, Wurtzit und die Kombination der beiden Phasen bezeichnet, sind aber nicht auf diese spezifischen kristallographischen Formen beschränkt. Ferner können kristalline Materialien vom ZnS-Typ als sehr nichtstöchiometrisches Material existieren und behalten immer noch Sphalerit, Wurtzit oder die Kombination der beiden Kristallstrukturen. Die sehr nichtstöchiometrische Natur dieses Materials in Verbindung mit den ZB- und Wurtzit-Phasen und Versetzungen kann sich auf einem sehr atomaren Maßstab mit sehr kurzer Ordnung, sehr einzigartige und unterschiedliche Phasen, aber dies ist nur in extrem kleinen Mengen.

[0020] A kann jedes Metall sein. A kann eine anorganische Substanz in dem Periodensystem sein, solange die Bedingung zum Aufrechterhalten einer exothermen Reaktion erfüllt ist, wie unten in dem Abschnitt „Thermodynamische Beziehung für den HCS-Prozess“ gezeigt. A kann vorzugsweise ausgewählt sein aus der Liste bestehend aus Zn, Cd, Be, Mg, Al, Ga, Ti, Ra, La, V, Mn, Cu, Fe, Zr, Ag, Pt, Re, W, Ba, Ge, As, Se, Te, Bi, Po und Mischungen davon. Bevorzugter kann A ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Zn, Mg, Al, La, Cu, Zr, Ag, As, Se, Te, Bi und Mischungen davon. Am meisten bevorzugt kann A Zn sein.

[0021] B ist nicht besonders beschränkt, solange B sublimiert oder teilweise sublimiert werden kann bei schnellem Erwärmen auf ~1800 °C. B kann vorzugsweise ausgewählt sein aus der Liste bestehend aus S, In, P, Cd und F. Geeignete Vorläufer können Oxidformen dieser Materialien oder Fluoridformen von F, wie NaF, und Mischungen davon sein. B kann bevorzugter ausgewählt sein aus der Liste bestehend aus S, In, P und Cd. B kann am meisten bevorzugt S (Schwefel) sein.

[0022] A und B können nicht das gleiche Element sein.

[0023] Wenn B S ist, ist A vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn, Cd, Be, Mg, Al, Ga, La, V, Mn, Cu, Fe, Zr, Ag, Pt, Re, W, Ba, Ge, As, Se, Te, Bi, Po, Ti und Mischungen davon.

[0024] Wenn B In ist, ist A vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn, Cd, Mg, Al, La, Mn, Cu, Ag, As, Se, Te, Bi und Mischungen davon.

[0025] Wenn B P ist, ist A vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn, Be, Mg, Al, Ga, La, Mn, Cu, Fe, Zr, W, Ba, Ge, As, Se, Bi und Mischungen davon.

[0026] Wenn B Cd ist, ist A vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al, La, Cu, Zr, Ag, As, Se, Te, Bi, Ti und Mischungen davon.

[0027] Wenn B F ist, ist A vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn, Cd, Be, Mg, Al, Ga, La, V, Mn, Cu, Fe, Zr, Ag, Pt, Re, W, Ba, Ge, Se, Te, Bi und Mischungen davon.

[0028] Dotierstoffe sind nicht besonders beschränkt. Bevorzugte Dotierstoffe können ausgewählt sein aus der Liste bestehend aus Seltenerdmetall, Cu, Mn, Mg und Kombinationen davon. Bevorzugtere Dotierstoffe können ausgewählt sein aus der Liste bestehend aus Pr, Er, Cu, Mg, Mn, Eu, Sm, Tb und Kombinationen davon.

[0029] Die Menge an Dotierstoffen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, ist nicht besonders beschränkt. Vorzugsweise können der eine oder die mehreren Dotierstoffe in einer Menge im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bevorzugter 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, noch bevorzugter 0,5 Gew.-% bis 12 Gew.-%, am meisten bevorzugt 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, enthalten sein. Obwohl 20 Gew.-% zu einem dichteren Material führen können, kann der übliche Bereich, der in die ZnS-Strukturen zugelassen wird, ~1-10 Gew.-% Dotierstoffe sein. Die Menge an Dotierstoff, die in die ZnS-Strukturen eingebracht werden kann, richtet sich nach der Energie, die benötigt wird, um diese Atome in interstitielle oder Substitutionsstellen in die ZnS-Kristallstrukturen einzubringen. Diese Dotierstoffatome haben alle verschiedene Atomradien.

[0030] Die Reinheiten der Pulver, die als Zufuhrmaterialien verwendet werden, sind vorzugsweise 98 % oder mehr, noch bevorzugter 99 % oder mehr, besonders bevorzugt 99 % oder mehr und am meisten bevorzugt 99,5 % oder mehr.

Mischen

[0031] Das Mischen gemäß der Erfindung wird durch Kugelmischen durchgeführt. Die Zufuhrmaterialien können in einem abgedichteten Mischbehälter in einer Kugelmischvorrichtung eingebracht werden. Vorzugsweise können die Mischkugeln keramische (Al_2O_3) Pellets sein, wie z. B. Cylpebs-Mahlmedien oder sphärische Mahlmedien.

[0032] Das Mischen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, um jegliche Oxidationsreaktionen zu vermeiden. Das Inertgas kann vorzugsweise Stickstoff oder Argon sein. Argon ist besonders bevorzugt. Am meisten bevorzugt wird das Mischen in einer Glovebox durchgeführt, wie z. B. einer Labconco Protector Controlled Atmosphere Glovebox 50801 (Labconco Corporation, USA).

[0033] Pulver, die für diese Reaktionen verwendet werden, sind im Allgemeinen -325 Mesh, wobei die größte Messung in diesem Mesh 45 μm beträgt. Längere Teilchen können existieren, wenn sie ein langes Verhältnis von Achse zu Körper aufweisen und dann lange durch das Sieb passen können, wie z. B. ein stabförmiges Teilchen. Nach dem Kugelmischen kann die Teilchengröße 45 μm oder weniger betragen. Die Teilchengröße kann durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) gemessen werden.

[0034] Die Zeitdauer zum Mischen beträgt mindestens 3 h. Die Zeitdauer zum Mischen kann im Bereich von 3 h bis 72 h, bevorzugt 12 h bis 24 h, liegen. Die Kombination einer der unteren Grenzen mit einer der oberen Grenzen der Zeitdauer zum Mischen ist besonders bevorzugt.

[0035] Es ist bevorzugt, das Mischen bei Raumtemperatur durchzuführen. Raumtemperatur kann als 20-25 $^{\circ}C$, bevorzugt 23 $^{\circ}C$, definiert sein.

[0036] Es wird angenommen, dass unter den Mischbedingungen der vorliegenden Erfindung eine Pulvermischung mit einer besonders geeigneten Verteilung von Komponenten und Teilchengröße erhalten wird.

Füllen

[0037] Als nächstes muss das Pulver in eine Form gegossen werden. Die Wärmeleitfähigkeit der Probe muss berücksichtigt werden, um die Reaktion nicht zu quenchen und eine vollständige Synthese zu erreichen. Beispielsweise ist die Wärmeleitfähigkeit von Zn hoch (116 W/mK, 300 K), während die von S (0,205 W/mK, 300 K) sehr niedrig ist.

[0038] Die Pulvermischung wird in eine Form gefüllt, vorzugsweise eine Papierform, wie beispielsweise einen dünnen Papierbecher. Somit wird die Dichte der Pulvermischung nach Schritt a) aufrechterhalten. Insbesondere kann die Pulvermischung nicht verdichtet werden, z.B. durch Pressen oder heftiges Schütteln.

[0039] Die Gründichte der Reaktionsprobe kann 30 % oder weniger, vorzugsweise 25 % oder weniger, mehr bevorzugt 20 % oder weniger, am meisten bevorzugt 15 % oder weniger, betragen.

[0040] Die Reaktionskammer ist nicht besonders beschränkt, solange sie für Experimente mit geringer Schwerkraft geeignet ist und eine inerte Umgebung bereitgestellt werden kann. Vorzugsweise kann die Reaktionskammer in einer Fallturmanlage verwendet werden, wo sie 60 g Aufprallkräften aus der Verlangsamung des Fallturms standhalten kann. Die Kammer ist vorzugsweise in der Lage, ein Vakuum sowie einen Über-

druck leicht über atmosphärischen Bedingungen zu halten. Diese Kammer kann aus zwei elektrisch isolierten Elektroden und elektrisch isolierten Stabilisatorpolen bestehen, um die Probe über der Wolframzündquelle an 3-Punkt-Stellen zu halten.

[0041] Die Reaktion der vorliegenden Erfindung wird unter niedriger Schwerkraft durchgeführt. Niedrige Schwerkraft ist als ein Objekt definiert, das ungehindert durch einen Widerstand mit dem Schwerkraft äquivalent (g-Kraft), d. h. 1g, fällt. Die Rate der Erdbeschleunigung beträgt $9,80665 \text{ m/s}^2$. Es ist bevorzugt, dass die Schwerkraft während der Reaktion 10^{-3} g oder weniger, 10^{-4} g oder weniger oder 10^{-5} g oder weniger oder 10^{-6} g oder mehr beträgt. Die Konstante g einer der unteren Grenzen mit einer der oberen Grenzen der Schwerkraft während der Reaktion ist besonders bevorzugt.

[0042] Die Zeitdauer niedriger Schwerkraft während Schritt d) kann 1 Sekunde oder mehr, 2 Sekunden oder mehr, 3 Sekunden oder mehr, 4 Sekunden oder mehr, 5 Sekunden oder mehr, 6 Sekunden oder mehr, 7 Sekunden oder mehr oder 8 Sekunden oder mehr betragen. Diese Zeitschritte sind das, was in einem Fallturm auf der Erde erreichbar ist, aber längere Dauern können in Parabelflügen, Sondierungsraketen, Orbit um die Erde oder im Raum auftreten.

[0043] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, dass ein neuer Reaktionstyp auftritt. Dieser Reaktionstyp wird Hybrid Combustion Synthesis (HCS) genannt. In HCS wird angenommen, dass die Reaktion eine Wellenfront erzeugt, die eine Fest-Fest- und Fest-Gas-Explosionswellenfront ist. Die Proben werden in ultrafeine Materialien mit einer Umwandlung von bis zu 100 % umgewandelt.

[0044] Vorzugsweise kann die Ausbeute an ultrafeinen Kristallen des ZnS-Typs 80 % oder mehr, mehr bevorzugt 90 % oder mehr, noch mehr bevorzugt 95 % oder mehr, besonders bevorzugt 99 % oder mehr und am meisten bevorzugt 99,9 % oder mehr, bezogen auf die Gewichtsmenge der Pulvermischung, betragen.

[0045] Die ultrafeinen hochkristallinen Materialien können bei großen Volumenprozentanteilen der Masse erhalten werden, wobei die Kristallite $10 \text{ }\mu\text{m}$ oder kleiner sind, wobei der Dotierstoffbereich von, aber nicht beschränkt auf, 1-5 Gew.-%, abhängig von dem Dotierstoff oder den Dotierstoffen, reicht. Bei Kristallen, die so klein sind, ist die Oberfläche zur Teilchengröße groß. Die ultrafeinen Materialien können durch viele Verfahren und Instrumente analysiert werden, einschließlich, aber nicht beschränkt auf, Tunnelelektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Laserteilchengrößenanalysatoren. TEM und REM haben einen sehr kleinen Durchsatz, während Laserteilchengrößenanalysatoren hohe Durchsätze haben können und große Mengen an Teilchen und Agglomeraten von Teilchen analysieren können. Es gibt keinen Standard für diese Analyseverfahren für ZnS-dotierte Materialien, aber Messungen mit TEM werden im Allgemeinen mit spezifischen Kupfergittern durchgeführt, die in verschiedenen Größen vorliegen. Messungen mit REM werden einfach durch Platzieren dieses elektrisch leitfähigen Pulvers auf Kohlenstoffband durchgeführt, das dann auf einem Standard-REM-Stummel platziert wird, der spezifisch für jedes REM ausgelegt ist. Das TEM kann Teilchen über Bilder wie bei dem REM messen. Das TEM hat eine viel größere Vergrößerung als das REM. Standard-Laserteilchengrößenanalysatoren arbeiten in verschiedenen Verfahren, aber hauptsächlich können Sie bis zur Begrenzung des Lasers messen. Beispielsweise ist das Shimadzu SALD-2300 durch die Größe seines Lasers begrenzt, wobei Teilchen oder Agglomerate von $0,184 \text{ }\mu\text{m}$ bis $2500 \text{ }\mu\text{m}$ über die Fraunhofer-Näherung gemessen werden können. Wenn der Brechungsindex, die Absorptionsfähigkeit und das Reflexionsvermögen eines Materials bekannt sind, kann die Mie-Näherung verwendet werden, um Teilchen bis hinunter zu 17 nm zu messen. Dies ist Standard über die meisten Messvorrichtungen.

[0046] Die Teilchengröße der ultrafeinen Teilchen kann vorzugsweise 1 nm bis 10.000 nm betragen. Die Teilchengröße der ultrafeinen Teilchen kann durch Tunnelelektronenmikroskopie (TEM) wie oben erläutert gemessen werden.

[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform ist A Zn und B ist S.

[0048] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist A Zn, B ist S und 1 Gew.-% Cu wird als Dotierstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, zugegeben.

[0049] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist A Zn, B ist S und 5 Gew.-% Cu wird als Dotierstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, zugegeben.

[0050] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist A Zn, B ist S und 1 Gew.-% Mn wird als Dotierstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, zugegeben.

[0051] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist A Zn, B ist S und 5 Gew.-% Mn wird als Dotierstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, zugegeben.

[0052] In einer abweichenden bevorzugten Ausführungsform ist A Zn, B ist S und 1 Gew.-% Mg wird als Dotierstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, zugegeben.

[0053] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist A Zn, B ist S und 5 Gew.-% Mg wird als Dotierstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, zugegeben.

[0054] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist A Zn, B ist S und 1 Gew.-% Er wird als Dotierstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, zugegeben.

[0055] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist A Zn, B ist S und 5 Gew.-% Er wird als Dotierstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, zugegeben.

[0056] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist A Zn, B ist S und 1 Gew.-% Pr wird als Dotierstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, zugegeben.

[0057] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist A Zn, B ist S und 5 Gew.-% Pr wird als Dotierstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A und B, zugegeben.

Thermodynamische Beziehung für den HCS-Prozess

[0058] Zunächst wird die Erhaltung des Masse-Energie-Gesetzes, das die Erhaltung der Masse zwischen den Reaktanten (R) und Produkten (P) zeigt, in Gleichung 3 dargestellt.

$$\sum n_i R_i = \sum n_k P_k \quad (\text{Gleichung 3})$$

[0059] Dies ist für eine Reaktion, bei der die Zustände der Materie gleich sind. In Anbetracht der Natur der HCS-Reaktion ist es notwendig, sich von den Fest- und Gasphasen-Enthalpien der verschiedenen Spezies zu unterscheiden. Daher wird die Erhaltung der Masse in Gleichung 4:

$$\sum_s n_i R_i + \sum_g n_j R_j = \sum_s n_k P_k \quad (\text{Gleichung 4})$$

[0060] Die Reaktanten R_i und R_j werden hier durch Feststoffe bzw. Gase dargestellt:

$$n_i + n_j = n_k \quad (\text{Gleichung 5})$$

[0061] Herkömmlicherweise würde zur Bestimmung der Enthalpie (H) bei der Grundzustandstemperatur für die Reaktanten in Gleichung 4 die folgende Beziehung von Gleichung 6 verwendet werden:

$$H_R|_{T_1} = \sum H_{R_i}(298) + \int_{298}^{T_1} \sum_{R_i} n_i C_p dT \quad (\text{Gleichung 6})$$

[0062] Dies muss modifiziert werden, da die Probe auf die Temperatur erhitzt wird, bei der Sublimation auftritt. Es wird hier vorgestellt, dass vor diesem Punkt keine Phasenänderungen auftreten. Phasenänderungen für den HCS-Prozess können auftreten, sind aber hier in Gleichung 7 nicht dargestellt.

$$H_R|_{T_s} = \sum H_{R_i}(298) + \int_{298}^{T_s} \sum_{R_i} n_i C_p dT \quad (\text{Gleichung 7})$$

[0063] An diesem Punkt ist $n_j = 0$, wird sich aber nach erfolgter Sublimation ändern. Da die HCS-Reaktionen sehr exotherm und schnell sind, wird der molare Anteil für die gasförmige Spezies erhöht. Weiterhin findet keine vollständige instantane Sublimation eines der Reaktanten statt, sondern nur teilweise. Aufgrund der Tatsache, dass die Zündtemperatur niedriger als die Verbrennungstemperatur ist, wird eine fortgesetzte Sub-

limation der Reaktanten stattfinden. Dies bedeutet, dass die molaren Koeffizienten nach Beginn der Sublimation eine Funktion der Zeit werden, also:

$$n_i(t) + n_j(t) = n_k \quad (\text{Gleichung 8})$$

[0064] Die Beziehung für die Erhaltung der Masse wird:

$$\sum_s n_i(t) R_i + \sum_g n_j(t) R_j = \sum_s n_k P_k \quad (\text{Equation 9})$$

[0065] Für die erhöhte Enthalpie der Reaktanten, aufgrund der Erhöhung des molaren Anteils der sublimierten Spezies, kann die Enthalpie-Temperatur-Beziehung ab dem Punkt der Sublimation wie folgt dargestellt werden:

$$H_R|_{T_2} = H_R|_{T_s} + n_j(t) \Delta H_{R_j}|_{T_s} + \int_{T_s}^{T_2} \sum_{R_i} n_i(t) C_p dT + \int_{T_s}^{T_2} \sum_{R_j} n_j(t) C_p dT \quad (\text{Equation 10})$$

[0066] Wenn eine Phasenänderung in einer der Spezies bei T_2 auftritt, wird die Bestimmung für die Enthalpie:

$$H_R|_{T_3} = H_R|_{T_2} + n_j(t) \Delta H_{R_j}|_{T_s} + \Delta H_R|_{T_2} + \int_{T_2}^{T_3} \sum_{R_i} n_i(t) C_p dT + \int_{T_2}^{T_3} \sum_{R_j} n_j(t) C_p dT \quad (\text{Equation 11})$$

[0067] Der gleiche Prozess kann für alle weiteren enthalpischen Ereignisse fortgesetzt werden. Wenn es ein enthalpisches Ereignis vor der Sublimation gäbe, würde der obige Schritt in Bezug auf die Enthalpie der Phasenänderung ohne Berücksichtigung der Enthalpie in Bezug auf partielle molare gasförmige Spezies wiederholt werden.

[0068] Die Bestimmung für die Enthalpie der Produkte findet sich unten in Gleichung 12:

$$H_{P_k}|_{T_1} = \sum H_{P_k}(298) + \int_{298}^{T_1} \sum_{P_k} n_k C_p dT \quad (\text{Equation 12})$$

[0069] Sobald eine Phasenänderung in einem der Produkte bei einer bestimmten Temperatur auftritt, kann die Enthalpie wie oben in Gleichung 11 ausgedrückt werden:

$$H_{P_k}|_{T_2} = H_{P_k}|_{T_1} + \Delta H_{P_k}|_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum_{P_k} n_k C_p dT \quad (\text{Equation 13})$$

[0070] Genau wie oben kann dies für alle Phasenänderungen und enthalpischen Ereignisse fortgesetzt werden.

[0071] Nachdem die obigen Beziehungen nun für die Hybrid-Verbrennungs-Synthese-Reaktion entwickelt wurden, kann nun die Bestimmung, ob die Reaktion in der Hybrid-Verbrennungs-Synthese-Betriebsart durchführbar ist, bestimmt werden. Die erste Bestimmung, ob eine Hybrid-Verbrennungs-Synthese-Reaktion möglicherweise in dieser Hybrid-Betriebsart auftreten kann, ist, dass die Reaktanten enthalpischer günstiger sind als die Produkte. Dies ist eine Voraussetzung für den Hybrid-Verbrennungs-Synthese-Prozess. Wenn die Enthalpie der Reaktanten unter den Produkten liegt, deutet dies auf eine endotherme Reaktion hin und diese wird einen exothermen Hybrid-Verbrennungs-Synthese-Prozess nie aufrechterhalten.

[0072] Die nächste Bestimmung, ob eine Hybrid-Verbrennungs-Synthese-Reaktion möglicherweise in dieser Hybrid-Betriebsart auftreten kann, ist, dass die Reaktion selbsttragend ist. Die Trennung zwischen der Auftragung der Produkte und der Reaktanten wird bestimmen, ob die Reaktion selbsttragend sein wird oder ob die Reaktion quenchen wird. Für diese Bestimmung wird eine Isotherme bei der Anfangstemperatur der Reaktanten (T_0) auf den Temperatur-Enthalpie-Beziehungen der Reaktanten und Produkte aufgetragen. Im Allgemeinen findet die meiste Synthese statt, wo die Reaktanten eine Anfangstemperatur von 20 °C in einem nicht vorgewärmten Zustand aufweisen (d. h. $T_0 = 20$ °C).

[0073] Eine „Isoenthalpie“ oder eine isenthalpische Linie wird dann vom Schnittpunkt der T_0 -Isotherme bis zum Schnittpunkt mit der Enthalpie der Produkte konstruiert. Dieser Schnittpunkt zeigt die adiabatischen Bedingungen einer perfekten Hybrid-Verbrennungs-Synthese-Reaktion an, wo kein Wärmeverlust auftritt. Bei der tatsächlichen Zündtemperatur (T_{ig} , gemessener Parameter) für diese adiabatische Bedingung kann der Betrag der Enthalpie, der der exothermen Reaktion zugeschrieben wird, durch die Werte von ΔH_r und ΔH_p bestimmt werden. Die Enthalpie, die der Erzeugung der Produkte zugeschrieben wird, ist ΔH_p . Dies bedeutet, dass der Gesamtenthalpiewert, der mit der Zündtemperatur assoziiert ist, durch Gleichung 14 wie unten berechnet werden kann:

$$\Delta H(T_{ig}) = -[H(R) + H(P)] \quad (\text{Gleichung 14})$$

[0074] Je größer der Betrag von ΔH_r oder die Trennung zwischen ΔH_r und ΔH_p , ausgeglichen mit der richtigen Auslegung der relativen Gründichte in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit der Reaktanten, wird bestimmen, ob die HCS-Reaktion aufrechterhaltbar ist. Wenn ΔH_r ausreichend ist, kann diese Energie effektiv auf die nächste Schicht (Fest-Fest, Fest-Gas) zusammen mit allen verfügbaren überschüssigen Energie oder thermischer Trägheit von den neu gebildeten Produkten übertragen werden. Dies bedeutet, dass die Reaktion nun selbsttragend ist und sich in den Fest-Fest- und Fest-Gas-Medien selbst ausbreiten kann, was sich ganz von der einzigen Fest-Fest-Art von SHS unterscheidet. Die Reaktionstemperatur wird nun höher als die Zündtemperatur, bis ein stationärer Zustand von Wärmeverlust und Wärmeübertragung erreicht ist. Die gemessene Temperatur, bei der dies auftritt, wird Verbrennungstemperatur T_c genannt. Bei der Verbrennungstemperatur ist der Wärmeverlust ΔQ für nicht adiabatische Bedingungen. Für die Synthese bei niedriger Schwerkraft werden Strahlungseffekte diesen Begriff dominieren, da Konvektion vernachlässigt werden kann. Dies kann auch der Grund für die Fähigkeit sein, mehr Dotierstoffe in die Strukturen vom ZnS-Typ bei niedriger Schwerkraft zu dotieren. Wenn diese Reaktionen sehr schnell auftreten, sind die Anfangsbedingungen etwas perfekt adiabatisch.

[0075] Es wurde empirisch gezeigt, dass Reaktionen selbsttragend sein werden, wenn die adiabatische Temperatur $T_{ad} \geq 1800 \text{ °C}$ für normale selbstausbreitende Hochtemperatursynthese-Reaktionen entspricht. Die Messung der Zünd- und Verbrennungstemperaturen ist äußerst schwierig oder nahezu unmöglich, da Hybrid-Verbrennungs-Synthese die Sublimation eines der Reaktanten beinhaltet. Die Platzierung von hochempfindlichen Thermoelementen, gefolgt von sehr schnellen immensen Energiestößen unter diesen Bedingungen macht es äußerst schwierig, empirisch die Beziehung zwischen einer selbsttragenden Hybridreaktion und der Bestimmung mit adiabatischen Bedingungen zu bestimmen. Der selbsttragende Charakter der Reaktion kann jedoch visuell über Hochgeschwindigkeitsvideo, gefolgt von Röntgenbeugungsmessungen bestimmt werden, um sicherzustellen, dass die Reaktion abgeschlossen wurde.

[0076] Die vorliegende Erfindung ist auch auf die ultrafeinen Partikel einer Verbindung AB vom ZnS-Typ gerichtet, wie sie durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung erhältlich sind. Die ultrafeinen Partikel einer Verbindung AB vom ZnS-Typ sind vorzugsweise dotiert. Geeignete Dotierstoffe und ihre Mengen sind oben beschrieben.

[0077] Die erhaltenen ultrafeinen Partikel einer Verbindung AB vom ZnS-Typ können als ein elektrolumineszierendes Material verwendet werden. Vorzugsweise können die erhaltenen ultrafeinen Partikel einer Verbindung AB vom ZnS-Typ als ein elektrolumineszierendes Material in einem Fahrzeug, wie etwa einem Auto oder Flugzeug; einer Uhr, Anzeigen, wie etwa Mobiltelefonbildschirmen, und zur Beleuchtung verwendet werden.

[0078] Die Kombination von bevorzugten, mehr bevorzugten oder am meisten bevorzugten Ausführungsformen und/oder Bereichen, die in irgendeinem Ausmaß bevorzugt sind oder nicht, ist besonders bevorzugt.

Zeichnungen

Fig. 1 zeigt eine Reihe von Bildern einer SHS-Reaktion von $Ti + C$, die eine sich selbst ausbreitende Reaktionsfront in der gesamten Probe für eine Fest-Fest-Reaktion darstellen und eine charakteristische endkonturnahe geformte Probe ergeben. Diese Probe ist ein loses Pulver, das in einen Papierbecher gegeben wurde.

Fig. 2 zeigt eine Reihe von Bildern einer SHS-Reaktion von einer gepressten Probe (hohe scheinbare relative Gründichte), die $NiAl-TiB_2$ ergibt und dies auch eine charakteristische endkonturnahe Form ergibt.

Fig. 3 zeigt eine Reihe von Bildern einer HCS-Reaktion von $Zn + S + 0,0155 Cu$, die die Gas-Fest- und Fest-Fest-Reaktion zeigen, die sich in 3-Dimensionen mit einer ständigen Ausbreitung in der Aufwärtsrichtung ausbreitet. Die Produkte sind nicht endkonturnah geformt, sondern alles ist Pulver für diese Probe.

Fig. 4 ist ein REM-Bild einer sich selbst ausbreitenden Hochtemperatursynthese(SHS)-Reaktion, die von Bacherikov et. al. für die Reaktion von ZnS mit 1 Gew.-% Mn durchgeführt wurde [Yu. Yu. Bacherikov, N. P. Baran, I. P. Vorona, A. V. Gilchuk, A. G. Zhuk, Yu. O. Polishchuk, S. R. Lavorik, V. P. Kladko, S. V. Kozitskii, E. F. Venger, N. E. Korsunskaja, Structural and optical properties of ZnS:Mn micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio, J Mater Sci: Mater Electron, 28:8569-8578, 2017].

Fig. 5 ist ein REM-Bild der gleichen Reaktion von ZnS mit 1 Gew.-% Mn, wie in **Fig. 4** gezeigt, aber umgesetzt über HCS in Mikroschwerkraft durch den Erfinder. Der deutliche Unterschied zwischen dem der Reaktion und der Bildung von kleinen Kristalliten ist deutlich erkennbar. Die nachfolgend gezeigten Kristalle sind > 1.000-mal feiner als die, die in herkömmlichem SHS gefunden werden.

Patentansprüche

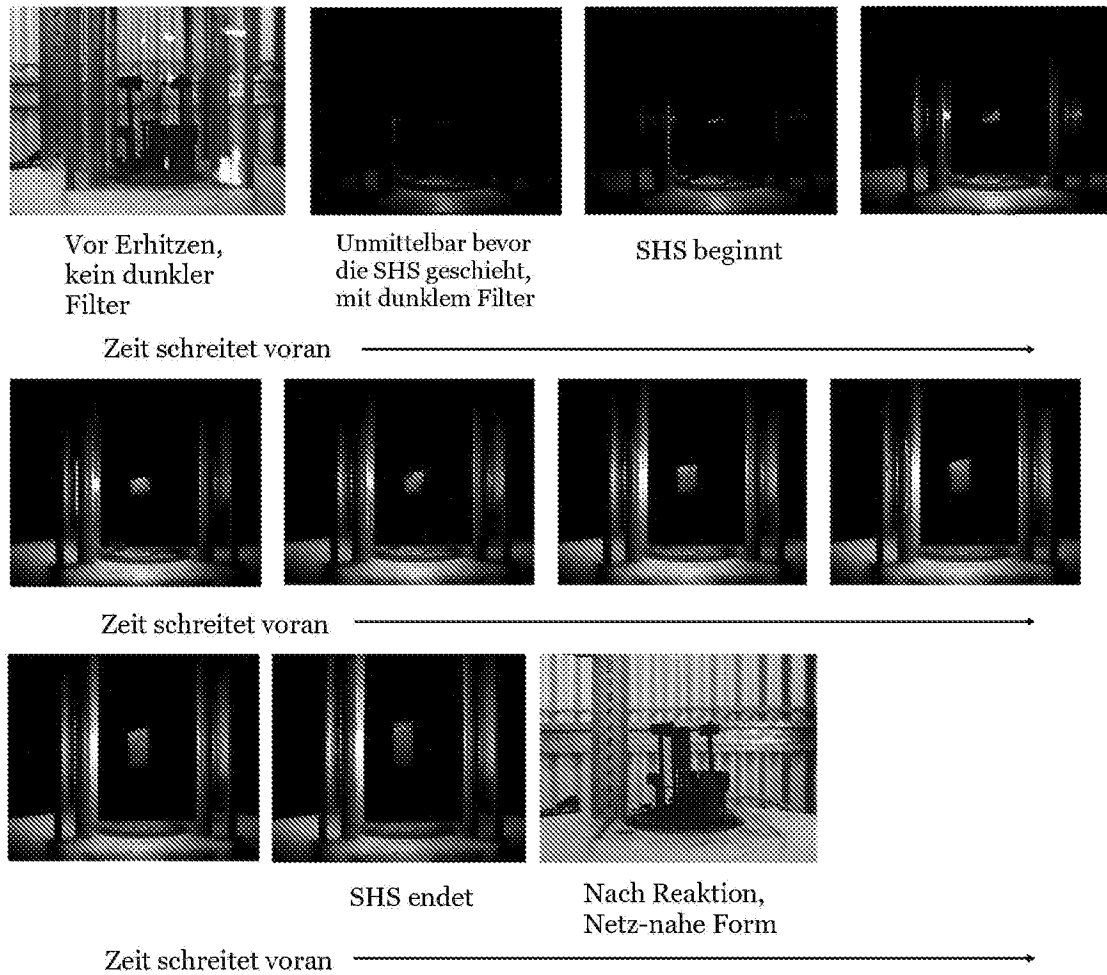
1. Verfahren zur Herstellung von ultrafeinen Partikeln einer Verbindung AB vom ZnS-Typ, umfassend die Schritte:
 - a) Mischen von Pulvern von A und B oder Vorläufern davon, um eine Pulvermischung zu bilden;
 - b) Füllen der Pulvermischung in eine Form;
 - c) Bereitstellen der Form, die mit der Pulvermischung gefüllt ist, in einer Reaktionskammer, wobei die Reaktionskammer geeignet ist, Experimente mit geringer Schwerkraft unter inerter Atmosphäre durchzuführen;
 - d) Umsetzen der Mischung unter geringer Schwerkraft von weniger als 1 G, um die Verbindung AB zu bilden;
 wobei A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zn, Cd, Be, Mg, Al, Ga, Ti, Ra, La, V, Mn, Cu, Fe, Zr, Ag, Pt, Re, W, Ba, Ge, As, Se, Te, Bi, Po und Mischungen davon; und B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus S, In, P, Cd und F,

dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen durch Kugelmischen für mindestens 3 Stunden durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei A Zn ist und B S ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Verbindung AB mit mindestens einem weiteren Metall als Dotierstoff dotiert ist, wobei das weitere Metall im Mischschritt a) zugegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Dotierstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Seltenmetallen, Cu, Mg, Mn und Kombinationen davon.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, wobei der Dotierstoff in der Mischung von Schritt a) in einem Bereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindungen A und B, enthalten ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Dichte der in Schritt a) gebildeten Pulvermischung oder die Gründichte der Mischung in Schritt d) 30 % oder weniger, bezogen auf die theoretische Dichte, beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Reaktion in Schritt d) unter einer geringen Schwerkraft von weniger als 10^{-3} G durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Reaktion in Schritt d) unter einer geringen Schwerkraft im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-6} G durchgeführt wird.
9. Verbindung AB, erhältlich nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
10. Verwendung der Verbindung AB nach Anspruch 9 als Elektrolumineszenzmaterial.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1



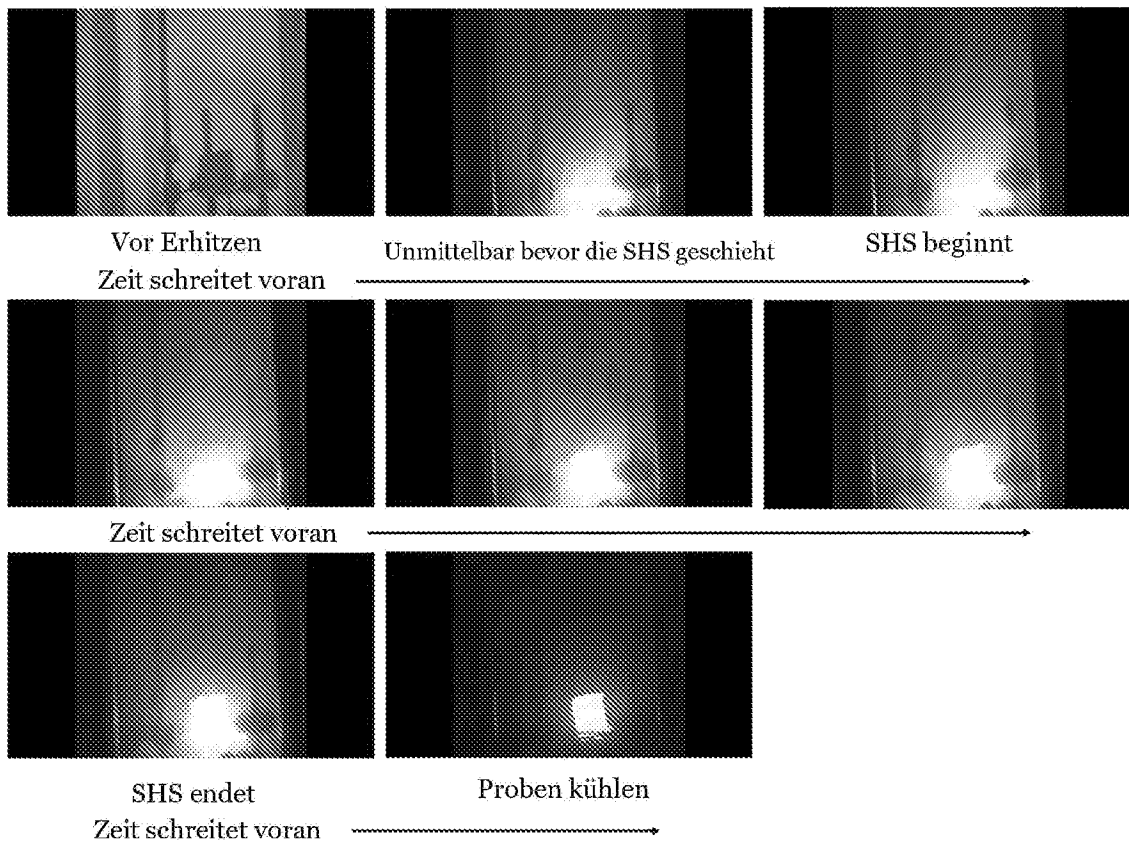


Fig. 2

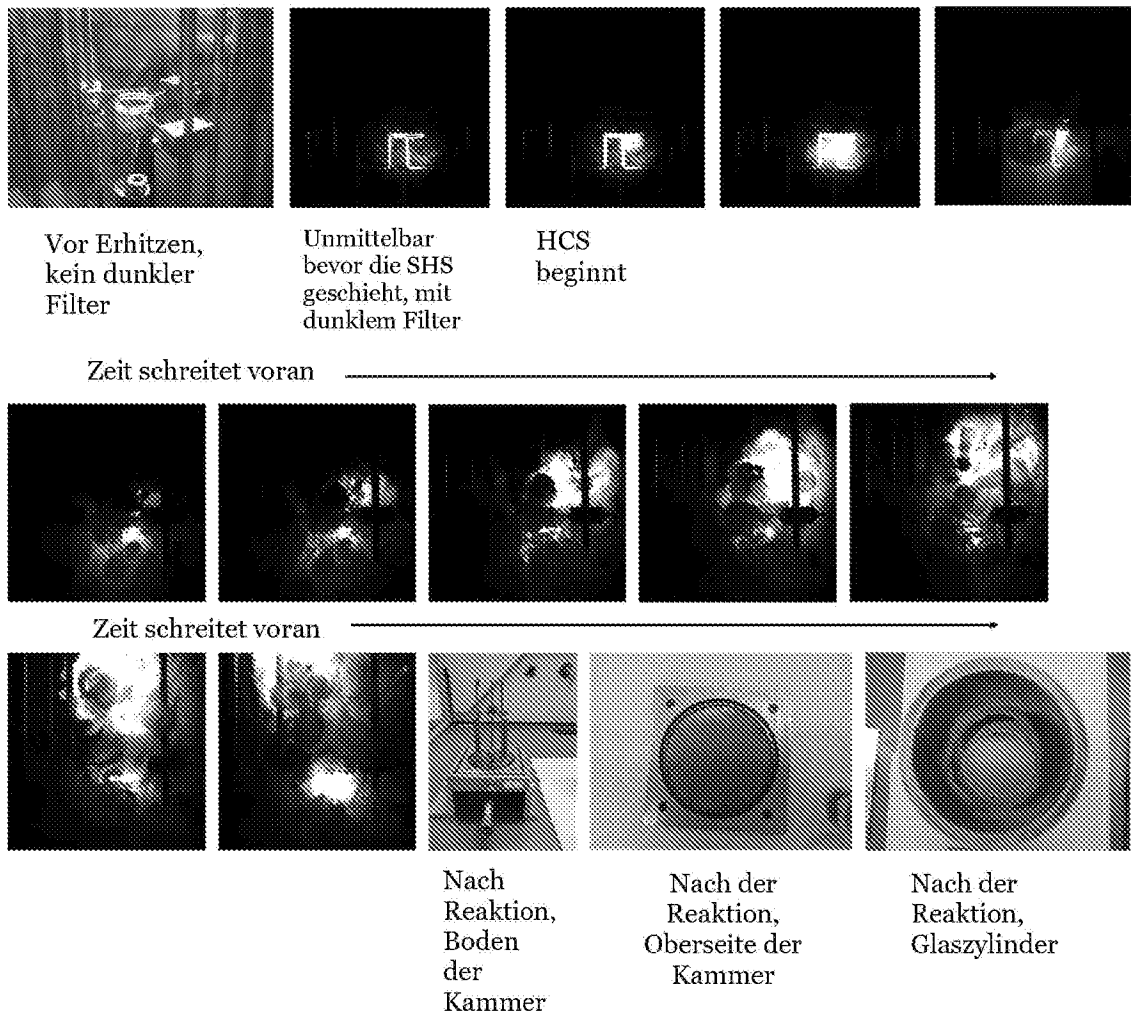


Fig. 3

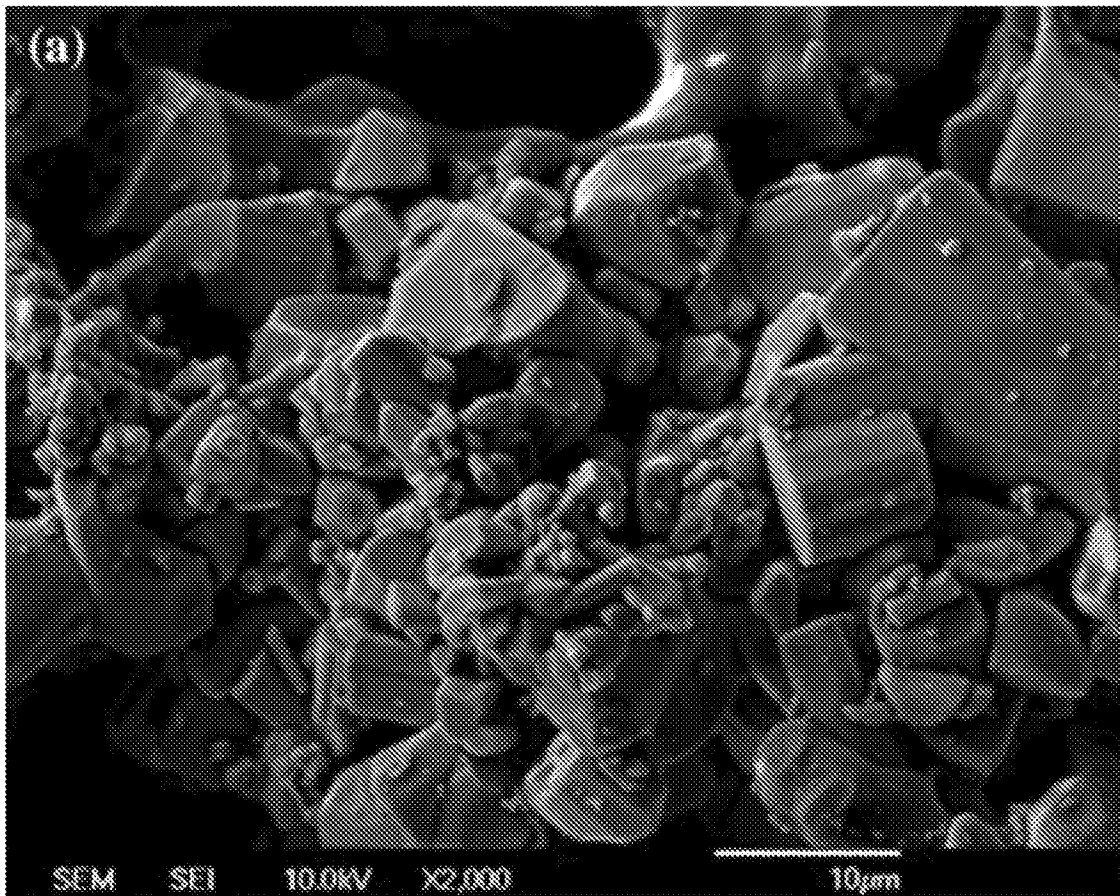


Fig. 4

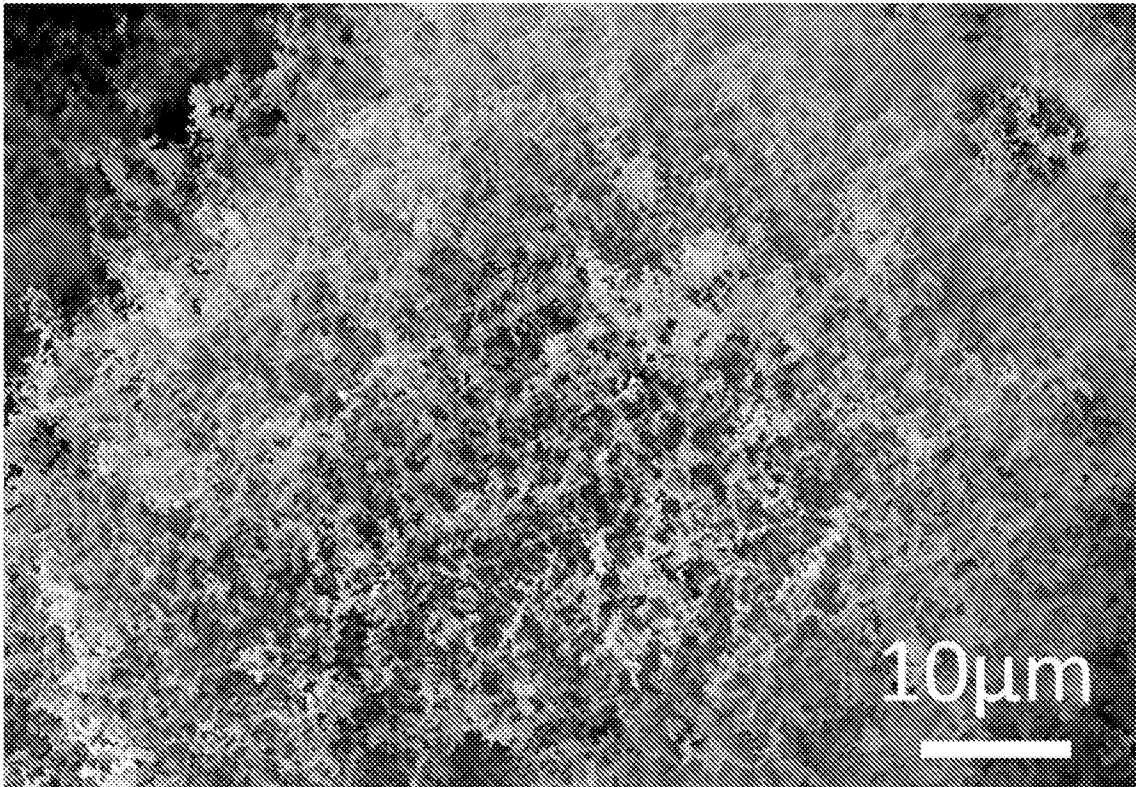


Fig. 5