

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236006**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **405172**

(22) Data zgłoszenia: **29.08.2013**

(51) Int.Cl.

**C01G 9/02 (2006.01)**

**C01G 49/06 (2006.01)**

**C01G 25/02 (2006.01)**

**C01G 3/02 (2006.01)**

**B82Y 40/00 (2011.01)**

(54) **Sposób otrzymywania nanostrukturalnego tlenku cynku, żelaza, cyrkonu albo miedzi w polu promieniowania mikrofalowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**02.03.2015 BUP 05/15**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**30.11.2020 WUP 19/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA  
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARCIN BANACH, Pałacznica, PL  
JOLANTA PULIT, Alwernia, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Magdalena Krekora**

**PL 236006 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanostrukturalnego tlenku cynku, żelaza, cyrkonu albo miedzi w polu promieniowania mikrofalowego oraz nanostrukturalne tlenki cynku, żelaza, cyrkonu albo miedzi otrzymane tym sposobem.

Tlenki metali występujące w skali nanometrycznej charakteryzują się cenniejszymi właściwościami w porównaniu do charakterystyki tych samych materiałów w skali makro. Dzięki większemu stosunkowi powierzchni nanocząstek do objętości, wykazują one większą aktywność chemiczną.

Tlenek cynku jest znany przede wszystkim ze swoich właściwości bielących. Stosowany jest jako pigment nieorganiczny, ale także jako katalizator, składnik maści antybakteryjnych, powłok okularów przeciwsłonecznych lub lakierów do drewna.

Istnieje wiele metod otrzymywania tlenku cynku w postaci nanokrystalicznej. W opisie patentowym EP2268579 opisany jest sposób pozyskiwania nanotlenku cynku polegający na zmieszaniu organicznego roztworu prekursora cynku z alkoholowym roztworem zasady i dodaniu acetonu w celu strącenia mleczno-białego tlenku cynku. Po opadnięciu osadu i dekantacji supernatantu, produkt został odwirowany i wysuszony nad pięciotlenkiem fosforu. Otrzymane cząstki miały rozmiar od 5 do 50 nm, w zależności od stężenia użytych reagentów. Autorzy podają, iż nanometryczny tlenek cynku może być w szczególności stosowany jako bloker promieniowania UV, gdyż jest on transparentny dla widzialnego zakresu fal światła słonecznego, jednak stanowi barierę dla szkodliwych promieni ultrafioletowych.

Obecnie tlenki żelaza w postaci nanoproszku są powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu. Mają zastosowanie jako katalizatory, pigmenty nieorganiczne lub prekursory w syntezach ferrytowych. Nanotlenki żelaza cechują różne właściwości fizykochemiczne, jak rozmiar, kolor, gęstość, porowatość i kształt cząstek. Parametry te zależą od sposobu prowadzenia reakcji otrzymywania tlenków żelaza, a także determinują przeznaczenie produktu. Tlenki żelaza w postaci nanokrystalicznej są barwy od żółtej poprzez czerwoną do brązowej. Kolor produktu uzależniony jest od wielkości cząstek i jego rozkładu. Wraz ze wzrostem wielkości nanocząstek, obserwuje się głębszą i ciemniejszą barwę.

Znany jest na przykład z opisu patentowego EP1814825 sposób otrzymywania nanotlenku żelaza (III) poprzez zmieszanie wodnych roztworów siarczanu żelaza (III) i amoniaku. Mieszaninę ogrzano do 250°C i utrzymywano w niej przez zadany czas prowadzenia procesu. Następnie, po dodaniu wodnego roztworu czynnika dyspergującego, mieszaninę przeniesiono do naczynia ciśnieniowego. Po 5 minutach mieszania, proces przerwano i osad odwirowano. Otrzymano tlenek żelaza (III) o średnim rozmiarze nanocząstek 13 nm i kulistym kształcie agregatów.

Tlenek cyrkonu ma szerokie zastosowanie w przemyśle barwiarskim, gdyż stanowi świetną powłokę ochronną cząstek pigmentu, np. ditlenku tytanu. Jest ponadto materiałem ogniotrwałym, przez co używa się go w izolacjach. Dodatkowo, jego korzystne właściwości ściernie (wysoka twardość, odporność na ścieranie, niska przewodność cieplna) pozwalają na stosowanie go w materiałach polerujących. Tlenek cyrkonu jest również szeroko stosowany w przemyśle ceramicznym. Wysoka wartość przewodnictwa jonowego czyni go jednym z najbardziej użytecznych materiałów stosowanych w ceramice elektrycznej. Tlenek cyrkonu w postaci nanokrystalicznej charakteryzuje się lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do formy makro. Jest odporny na większe gradienty termiczne, które nie są tolerowane przez większość materiałów ceramicznych.

Znana jest, na przykład z opisu patentowego EP1440039 metoda otrzymywania nanotlenku cyrkonu poprzez odparowanie roztworu w temperaturze powyżej jego temperatury wrzenia, ale poniżej temperatury wzrostu kryształów. Rolę prekursorów mogą pełnić sole cyrkonu, np. siarczan cyrkonylu, chlorek cyrkonylu, azotan cyrkonylu i inne, rozpuszczalne w wodzie. Proces prowadzi się w obecności stabilizatora, którym mogą być magnez, sole itru lub tlenki metali ziem rzadkich. Konieczne jest przeprowadzenie kalcynacji w celu uzyskania struktury nanokrystalicznej. Autorzy podają, że otrzymano tlenek cyrkonu w rozmiarze od 30 do 600 nm. Ograniczeniem przedstawionej metody jest stosowanie wysokich temperatur, konieczność dodatku substancji stabilizującej i wieloetapowość procesu.

Szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu znalazł tlenek miedzi (II). Występuje on w postaci brązowo-czarnego proszku, dzięki czemu może pełnić rolę barwnika szkła i porcelany. Posiada także korzystne właściwości ściernie, co umożliwia stosowanie go jako składnika materiałów polerujących np. szkło optyczne. Może także pełnić rolę katalizatora w syntezach organicznych. Dzięki znacznej przewodności cieplnej substancja ta jest często stosowana jako nośnik ciepła. Nanotlenek miedzi (II) występujący w formie nanofluidu charakteryzuje się wzmożoną przewodnością cieplną, ponadto jest tańszy od powszechnie stosowanych nośników ciepła i w rezultacie materiał ten wypiera je z użycia.

W opisie patentowym US20100124532 przedstawiony jest sposób otrzymywania nanotlenku miedzi obejmujący kilka etapów. W pierwszym miesza się roztwór soli miedzi z roztworem alkalicznym. Następnie po uzyskaniu zawiesiny wodorotlenku miedzi usuwa się rozpuszczalnik otrzymując prekursor nanotlenku miedzi. Po odparowaniu rozpuszczalnika następuje prażenie prekursora w temperaturze powyżej lub równej 500°C. Autorzy podają, iż otrzymano nanotlenek miedzi o rozmiarach cząstek od 20 do 200 nm.

Znana jest także z opisu patentowego US8426560 metoda syntezy stałej postaci peptydów w polu promieniowania mikrofalowego, dzięki czemu realizacja poszczególnych etapów procesu jest przyspieszona.

Z publikacji R. Al-Gaashani et al. pt. „XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods”, *Ceramics International* 39 (2013) 2283–2292, znane są trzy warianty metody otrzymywania nanocząstek tlenku cynku, pozwalające otrzymać nanocząstki, nanokwiaty oraz nanopręty ZnO:

- zmieszanie roztworu chlorku cynku z roztworem wodorotlenku sodu (1 h), umieszczenie zawiesiny w kolbie płaskodennej i ogrzewanie jej przez 2 minuty w kuchence mikrofalowej Sanyo EM-G430 przy 1000 W, filtrowanie i wirowanie zawiesiny (4000 rpm, 10 min), przemywanie osadu wodą dejonizowaną i alkoholem etylowym, suszenie osadu w 60°C przez 24 godziny i następnie jego kalcynacja w 300°C przez 2 godziny;
- zmieszanie roztworu azotanu cynku z roztworem wodorotlenku sodu oraz pirydyną (2 h), umieszczenie zawiesiny w kolbie płaskodennej i ogrzewanie jej przez 2 minuty w kuchence mikrofalowej Sanyo EM-G430 przy 1000 W, wirowanie zawiesiny (4000 rpm, 10 min), przemywanie osadu wodą dejonizowaną i alkoholem etylowym, suszenie osadu w 60°C przez 24 godziny;
- zmieszanie roztworu octanu cynku z roztworem wodorotlenku sodu (1 h), umieszczenie zawiesiny w kolbie płaskodennej i ogrzewanie jej przez 5 minut („duration on/off”) w kuchence mikrofalowej Sanyo EM-G430 przy 1000 W, wirowanie zawiesiny (4000 rpm, 5 min), przemywanie osadu wodą dejonizowaną i alkoholem etylowym, suszenie osadu w 60°C przez 24 godziny i następnie jego kalcynacja w 500°C przez 2 godziny.

Z opisu patentowego CN102126752 znany jest sposób otrzymywania tlenku cyrkonu metodą hydrotermalną w reaktorze mikrofalowym, ale w postaci tetragonalnych prętów. Proces polega na dodaniu 0,1–0,4 M NaOH do 0,2–0,8 M roztworu jonów cyrkonu, przy czym stosunek objętościowy roztworu cyrkonu i wodorotlenku wynosi od 1 : 3 do 1 : 9. Reakcję hydrotermalną prowadzi się 40–55 min w 180–210°C i 1–4 MPa w reaktorze mikrofalowym. Produkt odwirowuje się, przemywa 10% HCl, myje wodą oraz etanolem, a następnie suszy.

Z publikacji Gastón P. Barreto, Graciela Morales, and Ma. Luisa López Quintanilla, „Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: Effect of Precursor Reagents, Temperature, Irradiation Time, and Additives on Nano-ZnO Morphology Development”, *Journal of Materials* Volume 2013, Article ID 478681, 11 pages, Hindawi Publishing Corporation, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/478681> znany jest sposób otrzymywania nanocząstek tlenku cynku metodą wspomaganą mikrofalami, przy czym do 15 ml 1,6 M roztworu azotanu cynku dodaje się 32 ml wody, a następnie kroplami 4 ml 3,2 M NaOH. Otrzymaną mieszaninę poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego o mocy 300, 600 albo 1200 W, przez 5, 10 albo 20 minut. Reakcja prowadzona jest w temperaturze 80, 100, 120 albo 140°C.

Sposób otrzymywania nanokrystalicznego tlenku cynku, żelaza, cyrkonu albo miedzi według wynalazku charakteryzuje się tym, że wodny roztwór azotanu (V) cynku, azotanu (V) żelaza (III), chlorku cyrkonu lub siarczanu (VI) miedzi (II) zawierający jony metalu w stężeniu od 0,01 do 0,5 mol/dm<sup>3</sup> miesza się z wodnym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu od 1 do 3 mol/dm<sup>3</sup> w ilości stanowiącej stosunek molowy tego związku do jonów metalu od 0,5 : 1 do 2 : 1, a następnie taką mieszaninę ogrzewa się od temperatury 100° do 250°C w polu promieniowania mikrofalowego w zamkniętym naczyniu w reaktorze mikrofalowym przy mocy mikrofal od 250 do 350 W oraz pod ciśnieniem od 1 do 40 bar i utrzymuje się w tej temperaturze od 1 minuty do 30 minut, filtruje się, a otrzymany osad przemywa wodą i suszy.

Sposób przewiduje przeprowadzenie następujących etapów: (1) zmieszanie wodnego roztworu soli metalu z wodnym roztworem wodorotlenku sodu w temperaturze pokojowej, (2) przeniesienie mieszaniny do reaktora mikrofalowego i po osiągnięciu ustalonych parametrów procesu utrzymywanie reagentów w danej temperaturze przez określony czas.

W wyniku procesu precypitacji, następuje strącenie stałej postaci wodorotlenku metalu. Proces dehydratacji do tlenku metalu prowadzi się w reaktorze mikrofalowym, w temperaturach powyżej 100°C,

w warunkach podwyższonego ciśnienia. Dzięki zastosowaniu polarnego rozpuszczalnika (wody) w polu promieniowania mikrofalowego możliwe jest efektywne przekazywanie ciepła w krótkim czasie w całej objętości mieszaniny reakcyjnej, co znacznie przyspiesza zakończenie procesu.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

#### Przykład 1

Do 25 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu sześciowodnego azotanu (V) cynku o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano mieszając 2,5 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się wodorotlenku cynku. Mieszaninę przeniesiono do zamkniętego naczynia teflonowego i umieszczono w reaktorze mikrofalowym. Moc mikrofal ustawiono na 350 W. Mieszaninę ogrzano do temperatury 200°C i utrzymywano w niej przez ok. 1 minutę. Ciśnienie mieszaniny reakcyjnej wynosiło 39 bar. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku cynku, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 30°C, otrzymano proszek nanotlenku cynku o kulistym kształcie cząstek i rozmiarach od 50 do 100 nm.

#### Przykład 2

Do 25 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu sześciowodnego azotanu (V) cynku o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano mieszając 2,5 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się wodorotlenku cynku. Mieszaninę przeniesiono do zamkniętego naczynia teflonowego i umieszczono w reaktorze mikrofalowym. Moc mikrofal ustawiono na 300 W. Mieszaninę ogrzano do temperatury 180°C i utrzymywano w niej przez ok. 1 minutę. Ciśnienie mieszaniny reakcyjnej wynosiło 25 bar. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku cynku, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 30°C, otrzymano proszek nanotlenku cynku o kulistym kształcie cząstek i rozmiarach od 50 do 200 nm.

#### Przykład 3

Do 25 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu dziewięciowodnego azotanu (V) żelaza (III) o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano mieszając 2,5 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 3 mol/dm<sup>3</sup>, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się czerwonego wodorotlenku żelaza. Mieszaninę przeniesiono do zamkniętego naczynia teflonowego i umieszczono w reaktorze mikrofalowym. Moc mikrofal ustawiono na 250 W. Mieszaninę ogrzano do temperatury 160°C i utrzymywano w niej przez ok. 1,5 minuty. Ciśnienie mieszaniny reakcyjnej wynosiło 15 bar. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku żelaza (III), którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 60°C, otrzymano proszek nanotlenku żelaza (III) charakteryzujący się cząstkami w kształcie wieloboków o rozmiarze 100 nm.

#### Przykład 4

Do 25 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu dziewięciowodnego azotanu (V) żelaza (III) o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano mieszając 2,5 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 3 mol/dm<sup>3</sup>, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się czerwonego wodorotlenku żelaza. Mieszaninę przeniesiono do zamkniętego naczynia teflonowego i umieszczono w reaktorze mikrofalowym. Moc mikrofal ustawiono na 350 W. Mieszaninę ogrzano do temperatury 200°C i utrzymywano w niej przez ok. 2 minuty. Ciśnienie mieszaniny reakcyjnej wynosiło 40 bar. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku żelaza (III), którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 60°C, otrzymano proszek nanotlenku żelaza (III) charakteryzujący się kulistymi cząstkami o rozmiarze ok. 80 nm.

#### Przykład 5

Do 25 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu ośmiowodnego chlorku cyrkonu o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano mieszając 2,5 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się wodorotlenku cyrkonu. Mieszaninę przeniesiono do zamkniętego naczynia teflonowego i umieszczono w reaktorze mikrofalowym. Moc mikrofal ustawiono na 300 W. Mieszaninę ogrzano do temperatury 180°C i utrzymywano w niej przez ok. 5 minut. Ciśnienie mieszaniny reakcyjnej wynosiło 25 bar. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku cyrkonu, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 40°C, otrzymano proszek nanotlenku cyrkonu o rozmiarach około 10 nm.

#### Przykład 6

Do 25 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II) o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano mieszając 2,5 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się niebieskiego wodorotlenku miedzi. Mieszaninę przeniesiono do zamkniętego naczynia teflonowego i umieszczono w reaktorze mikrofalowym. Moc mikrofal ustawiono na

250 W. Mieszaninę ogrzano do temperatury 250°C i utrzymywano w niej przez ok. 4 minuty. Ciśnienie mieszaniny reakcyjnej wynosiło 40 bar. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku miedzi, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 40°C, otrzymano proszek nanotlenku miedzi charakteryzujący się cząstkami w kształcie pałeczkowatym o szerokości ok. 80 nm.

#### Przykład 7

Do 25 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II) o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano mieszając 2,5 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się niebieskiego wodorotlenku miedzi. Mieszaninę przeniesiono do naczynia teflonowego i umieszczono w reaktorze mikrofalowym. Moc mikrofal ustawiono na 300 W. Mieszaninę ogrzano do temperatury 250°C i utrzymywano w niej przez ok. 6 minut. Ciśnienie mieszaniny reakcyjnej wynosiło 40 bar. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku miedzi, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 40°C, otrzymano proszek nanotlenku miedzi charakteryzujący się kulistymi cząstkami o średnicy ok. 50 nm.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania nanokrystalicznego tlenku cynku, żelaza, cyrkonu albo miedzi, **znamienny tym**, że wodny roztwór azotanu (V) cynku, azotanu (V) żelaza (III), chlorku cyrkonu lub siarczanu (VI) miedzi (II) zawierający jony metalu w stężeniu od 0,01 do 0,5 mol/dm<sup>3</sup> miesza się z wodnym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu od 1 do 3 mol/dm<sup>3</sup> w ilości stanowiącej stosunek molowy tego związku do jonów metalu od 0,5 : 1 do 2 : 1, a następnie taką mieszaninę ogrzewa się od temperatury 100° do 250°C w polu promieniowania mikrofalowego w zamkniętym naczyniu w reaktorze mikrofalowym przy mocy mikrofal od 250 do 350 W oraz pod ciśnieniem od 1 do 40 bar i utrzymuje się w tej temperaturze od 1 minuty do 30 minut, filtruje się, a otrzymany osad przemywa wodą i suszy.