

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 12.04.2007
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 22.10.2008
(Věstník č. 43/2008)

(21) Číslo dokumentu:

2007-255

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B22F 9/22 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, CZ

(72) Původce:

Zbořil Radek RNDr. PhD., Olomouc, CZ

Schneeweiss Oldřich Ing. DrSc., Brno, CZ

Filip Jan Mgr., Olomouc, CZ

Mašláň Miroslav Prof. RNDr. CSc., Těšetice, CZ

(74) Zástupce:

INPARTNERS GROUP, Ing. Dušan Kendereški,
Lidická 51, Brno, 60200

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob syntézy nanopráškového železa s
ochrannou oxidickou slupkou z přírodních a
syntetických nanopráškových oxidů a
oxihydroxidů železa**

(57) Anotace:

Způsob přípravy nanopráškového železa s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa redukcí nanopráškového krystalického nebo amorfního prekursoru oxidů a oxihydroxidů železa v redukční atmosféře spočívá v tom, že za současného odvodu sekundárně vznikajících plynných produktů se nanopráškový krystalický nebo amorfni oxid nebo oxihydroxid železa o rozměrech částic menších než 20 nm podrobí termickému rozkladu v redukční atmosféře při teplotě vyšší než je minimální rozkladná teplota pro daný oxid nebo oxihydroxid a takto vzniklé nanopráškové železo s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa, například FeO, se chladí v inertní atmosféře. Jako inertní atmosféra se volí dusík, argon nebo jiný vzácný plyn.

ZPŮSOB SYNTÉZY NANOPRÁŠKOVÉHO ŽELEZA S OCHRANNOU OXIDICKOU SLUPKOU Z PŘÍRODNÍCH A SYNTETICKÝCH NANOPRÁŠKOVÝCH OXIDŮ A OXIHYDROXIDŮ ŽELEZA.

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy nanopráškového železa redukcí nanopráškového krystalického nebo amorfního prekursoru oxidů a oxihydroxidů železa o rozměrech částic menších jak 20 nm v redukční atmosféře.

Dosavadní stav techniky

K syntéze nanopráškového železa se využívá celé řady způsobů, např. sonochemických, fotochemických, srážecích, metod hydrotermických a termických rozkladů, popsanych v literatuře. Nanočástice kovů menší jak 100 nm mají extrémně vysokou schopnost se oxidovat. V práškové formě jsou nanočástice kovů samovznětlivé což vede k jejich spontánnímu hoření při setkání se vzdušným kyslíkem. Samovznícení nanopráškových kovových částic se zabráňuje jejich pasivací, tj. vytvořením ochranné slupky na jejich povrchu. V patentu CS 273 319 82 (Schrey G., Danninger H., Jangg G.: *Způsob výroby železných prášků z jemného volně sypaného práškového oxidu železitého*) je popsána výroba železných prášků, využitelných v práškové metalurgii, redukcí volně sypaného, pórovitého, práškového oxidu železitého volně proudícími redukčními plyny, zpravidla vodíkem při teplotách v intervalu od 1200 do 1400 °C. Vlastnosti prášků připravených touto technologií jsou dominantně určovány zrnitostí vstupního materiálu, teplotou a dobou redukce. Již jen použití vysokých teplot je příčinou nemožnosti dosáhnout zrnitosti finálního železného prášku menší jako desítky mikrometrů. Další způsob syntézy kovových nanočástic využívající tepelný rozklad směsi dvou nebo více solí kovů a pasivačního činidla při teplotách vyšších než je teplota tání použitých solí kovů je popsána v patentu US 6,974,492 B2 (A. Harutyunyan, L. Grigorian, T. Tokune: *Metod for synthesis of metal nanoparticles*). Tímto způsobem jsou ve finále získány kovové

nanočástice o rozměrech v jednotkách a desítkách nanometrů. Dobou trvání tepelného rozkladu je možné řídit rozměry finálních kovových nanočástic. Příprava kovových práškových nanočástic založená na redukci výchozích solí kovů pomocí vhodného redukčního činidla ve vhodném roztoku pasivačního činidla je popsána v patentu US 2003/0190475 A1 (E. Carpenter, V. Hartus: *Magnetic nanoparticles having passived metaloid cores*). Jiný způsob využívající redukci roztoku výchozí soli příslušného kovu vhodným redukčním činidlem za vhodné vysoké teploty k syntéze nanočástic kovů je popsána v patentu WO 2005/118184 A3 (H. Ting, Z. Chuan-Jian, et al.: *Metal and alloy nanoparticles and synthesis methods thereof*). Jiný způsob přípravy kovových nanočástic s ochrannou pasivační oxidickou slupkou je založen na mechanickém mletí výchozího kovu s následným leptáním mletím získaného prášku v roztoku do potřebných rozměrů částic (WO 2005/013337 A3, P. Dutta: *Rapid generation of nanoparticles from bulk solids at room temperature*). Stabilní koloidní roztok dispergovaných nanočástic nulamocného železa ve vodě je možné připravit mletím mikrometrových částic železa za přítomnosti příslušného pasivačního činidla. Takto je možné připravit koloidní roztok nanočástic železa jejichž rozměry jsou menší jak 100 nm (US 2005/0199556 A1, W. Zhang: *Disperse zero-valent iron colloids*).

V US patentové přihlášce 2006/0151398 A1, (M. Uegami, J. Kawano, et al.: *Iron composite particles for purifying soil or ground water, process for producing the same, purifying agent containing the same, process for producing the purifying agent and method for purifying soil or ground water*) je popsán způsob vytvoření nanočástic železa určených pro čištění půdy a spodních vod. Nanočástice železa byly rovněž připraveny tepelnou redukcí částic goethitu nebo hematitu o rozměrech v intervalu od 50 nm do 500 nm při teplotách v intervalu 350 až 600 °C. Po ochlazení jsou částice přeneseny do vody, aby na povrchu byla vytvořena oxidická ochranná pasivační slupka. Tato slupka je formována ve vodním prostředí a po vysušení jsou takto získány nanočástice železa o rozměrech od 50 do 500 nm s ochrannou oxidickou slupkou dominantně tvořenou Fe_3O_4 . Nevýhodou tohoto způsobu syntézy nanočástic železa je, že ochranná slupka, zabraňující samovznícení částic je tvořena Fe_3O_4 , což má za důsledek jistá omezení v použití těchto nanočástic železa v praxi, například při reduktivním čištění vod. Takto připravené nanočástice železa se projevují nižší redukční schopností, při jejich stejném rozměru.

—

Podstata vynálezu

Cílem tohoto vynálezu je poskytnout způsob umožňující zpracování krystalických a amorfních nanočástic oxidů a oxihydroxidů železa o rozměrech částic menších jak 20 nm na nanočástice železa s ochrannou slupkou FeO, zabraňující jejich samovyžnění.

Výše uvedeného cíle je dosaženo způsobem přípravy nanopráškového železa s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa redukcí nanopráškového krystalického nebo amorfního prekursoru oxidů a oxihydroxidů železa v redukční atmosféře, jehož podstata spočívá v tom, že za současného odvodu sekundárně vznikajících plynných produktů se nanopráškový krystalický nebo amorfni oxid nebo oxihydroxid železa o rozměrech částic menších než 20 nm podrobí termickému rozkladu v redukční atmosféře při teplotě vyšší než je minimální rozkladná teplota pro daný oxid nebo oxihydroxid a takto vzniklé nanopráškové železo s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa se chladí v inertoní atmosféře, přičemž jako inertoní atmosféra se volí dusík, argon nebo jiný vzácný plyn.

Pro zajištění částic o rozměru menším než 20 nm je výhodné, když se před vlastním tepelným rozkladem provede úprava prekurzoru sušením nebo dehydratací nebo rekrystalizací nebo homogenizací nebo drcením nebo mletím.

Pro způsob přípravy nanopráškového železa s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa je výhodné když, prekurzor je vybrán ze skupiny přírodních a syntetických oxidů a oxihydroxidů železa.

Pro zamezení samovznícení nanopráškového železa s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa je výhodné, když je finální produkt po ukončení syntézy skladován v atmosféře inertního plynu nebo ve vhodné kapalině.

Hlavní výhodou způsobem přípravy nanopráškového železa s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa, například FeO podle tohoto vynálezu je dosažení nového a vyššího účinku v tom, že tento typ termických rozkladů představuje novou cestu syntézy nanopráškového železa s rozměrem částic v řádu desítek a stovek nanometrů, a to při a zabránění samovznícení, dosažení požadované chemické čistoty a velikostní distribuce částic.

Další nezanedbatelnou výhodou způsobu podle tohoto vynálezu je, že ochranná slupka FeO, která se vytvoří na povrchu nanočástic železa a zabezpečuje jejich dlouhodobou chemickou stabilitu ve vzdušném prostředí. Což má za důsledek snadnou manipulaci nanočásticemi železa při, jak jejich aplikaci, tak dlouhodobém skladování.

Přehled obrázků na výkresech:

Způsob přípravy nanopráškového železa s ochrannou slupkou FeO redukcí nanopráškového krystalického nebo amorfního prekursoru oxidů a oxihydroxidů železa v redukční atmosféře podle tohoto vynálezu bude blíže osvětlen pomocí výkresu, na kterém znázorňuje obr.1 rentgenový difrakční záznam vstupního ferrihydritu, obr. 2 TEM snímky výchozího přírodního ferrihydritu, obr. 3 rentgenový difrakční záznam finálního nanopráškového železa s ochrannou slupkou FeO, obr. 4 Mossbauerovo spektrum finálního nanočásticového železa s ochrannou slupkou V a obr.5 TEM snímek finálního nanopráškového železa s ochrannou slupkou FeO.

Příklady provedení vynálezu

Způsob přípravy nanopráškového železa s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa redukcí nanopráškového krystalického nebo amorfního prekursoru oxidů a oxihydroxidů železa v redukční atmosféře podle vynálezu bude osvětlen pomocí výhodného příkladu příprav nanoprášku železa s ochrannou slupkou FeO.

Pro přípravu nanoprášku železa s ochrannou slupkou tvořenou FeO termickým rozkladem v redukční atmosféře se zvolí jako prekursor některý nanopráškový oxid

nebo oxihydroxid železa. Následně je prekurzor před vlastní redukcí vysušen v dehydratační peci. Vysušený prekurzor je vsazen do vhodné nádoby, například porcelánové mísy, a poté je umístěn do redukční pece, zajišťující jednak stabilitu zvolené reakční teploty po celou dobu trvání syntézy a jednak přívod redukčního plynu a odvod plyných produktů. Teplota syntézy je 650 °C nebo vyšší. Velikost reakční teploty pak ovlivňuje velikostní distribuci částic produktu. Syntéza prekurzoru probíhá při zvolené reakční teplotě po zvolenou reakční dobu, jejíž délka ovlivňuje stupeň konverze prekurzoru a současně spoluurčuje velikostní distribuci částic finálního nanopráškového železa s ochrannou slupkou FeO. Vlastní syntéza je pak ukončena postupným snížením teploty a výměnou redukčního plynu za inertní plyn, ve kterém finální produkt chladne. Po vychladnutí je finální produkt přenesen do kontejneru s inertním plynem nebo vhodnou kapalinou a to tak aby bylo zabráněno samovznícení nanopráškového železa.

Jako ilustrativní příklad ověření výsledků přihlašovaného vynálezu v praxi je uváděna příprava nanopráškového železa tepelným rozkladem v redukční atmosféře vodíku nanopráškového přírodního ferrihydritu.

Chemické složení, strukturní složení a rozměry částic vstupního materiálu byly charakterizovány metodami rentgenové difrakční analýzy (XRD), transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a chemické prvkové analýzy. Záznam z rentgenové difrakční analýzy je uveden na obr.1 a demonstuje nanočásticový charakter vstupního ferrihydritu a nepatrné příměsi goethitu a quarzu. Současně transmisní elektronová mikroskopie ukazuje, že rozměry částic jsou menší jak 10 nm, jak je patrné z obr.2. Prvkové složení je uvedeno v tabulce 1 a ukazuje, že jako stopové příměrové prvky se ve vzorku vyskytují křemík, vápník a hliník.

Chemické a strukturní složení a velikost částic syntetizovaného produktu byly analyzovány metodami rentgenové difrakční analýzy (XRD), Mössbauerovy spektroskopie na jádrech ^{57}Fe a transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Rentgenová difrakční analýza ukazuje, že finální produkt je dominantně tvořen čistým železem je patrné z obr.3. Dále záznam ukazuje, že ve finálním produktu se v minoritním množství vyskytuje wustit a ve stopovém množství quarz, který se v tomto množství vyskytoval ve vstupním materiálu. Mössbauerovo spektrum měřené při pokojové teplotě, jak je znázorněno na obr.4 tvoří sextet s hyperjemnými parametry čistého α -železa ($IS=0$ mm/s, $QS=0$ mm/s, $B=33$ T) a minoritní dublet

odpovídající wustitu ($IS=0,77$ mm/s, $QS=0,99$ mm/s). Rozměry částic finálního železného nanoprášku jsou zřejmé z TEM snímku viz obr.5, rozměry částic jsou cca 300-400 nm. Na obrázku 6 je vidět ochranná slupka FeO na povrchu železných částic.

Průmyslová využitelnost

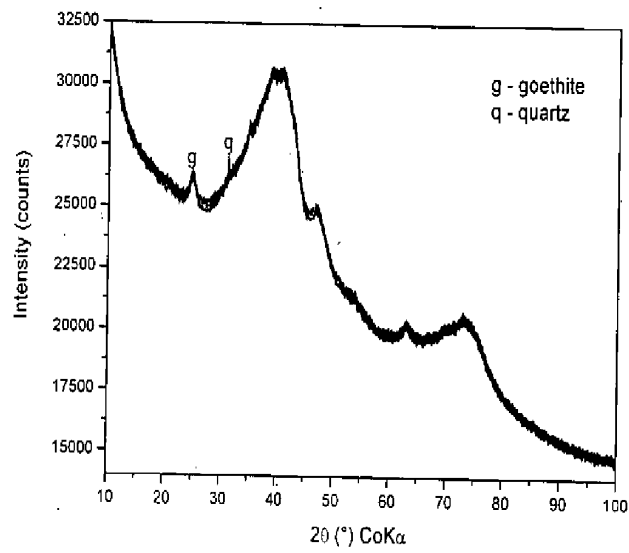
Způsob přípravy nanočásticového železa s ochrannou slupkou FeO podle vynálezu lze s výhodou využít při výrobě nanočásticového železa využívaného při purifikaci pozemních a podzemních vod, při purifikaci půd. Vynález je rovněž využitelný při čištění vod pro průmyslové použití.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy nanopráškového železa s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa redukcí nanopráškového krystalického nebo amorfního prekursoru oxidů a oxihydroxidů železa v redukční atmosféře **vyznačující se tím**, že za současného odvodu sekundárně vznikajících plynných produktů se nanopráškový krystalický nebo amorfni oxid nebo oxihydroxid železa o rozměrech částic menších jak 20 nm podrobí termickému rozkladu v redukční atmosféře při teplotě vyšší než je minimální rozkladná teplota pro daný oxid nebo oxihydroxid a takto vzniklé nanopráškového železa s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa, například FeO se chladí v inertní atmosféře, přičemž jako inertní atmosféra se volí dusík, argon nebo jiný vzácný plyn.
2. Způsob přípravy nanopráškového železa s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa redukcí nanopráškového krystalického nebo amorfního prekursoru oxidů a oxihydroxidů železa v redukční atmosféře podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že finální produkt je po ukončení syntézy skladován v atmosféře inertního plynu nebo ve vhodné kapalině.
3. Způsob přípravy nanopráškového železa s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa redukcí nanopráškového krystalického nebo amorfního prekursoru oxidů a oxihydroxidů železa v redukční atmosféře podle nároku 1 a 2, **vyznačující se tím**, že před vlastním tepelným rozkladem se prekursor upraví sušením nebo dehydratací nebo rekrytalizací nebo homogenizací nebo drcením nebo mletím a poté se takto upravený prekursor umístí do vhodné nádoby a následně umístí do redukční pece.
4. Způsob přípravy nanopráškového železa s ochrannou slupkou tvořenou oxidy železa redukcí nanopráškového krystalického nebo amorfního prekursoru oxidů a oxihydroxidů železa v redukční atmosféře **vyznačující se tím**, že pro přípravu nanočástic železa s ochrannou slupkou FeO se použijí nanočástice přírodního anebo syntetického feryhydritu.

1/7

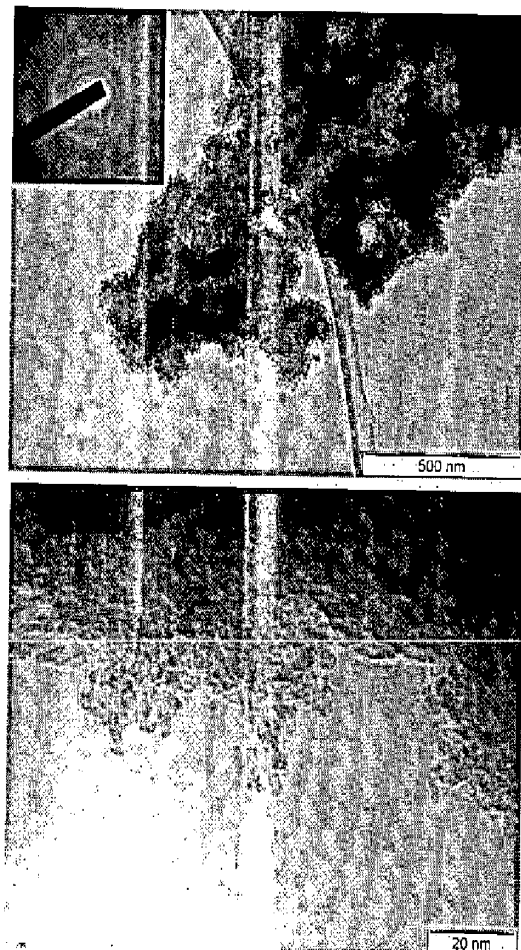
15-04-07



Obr.1

2/7

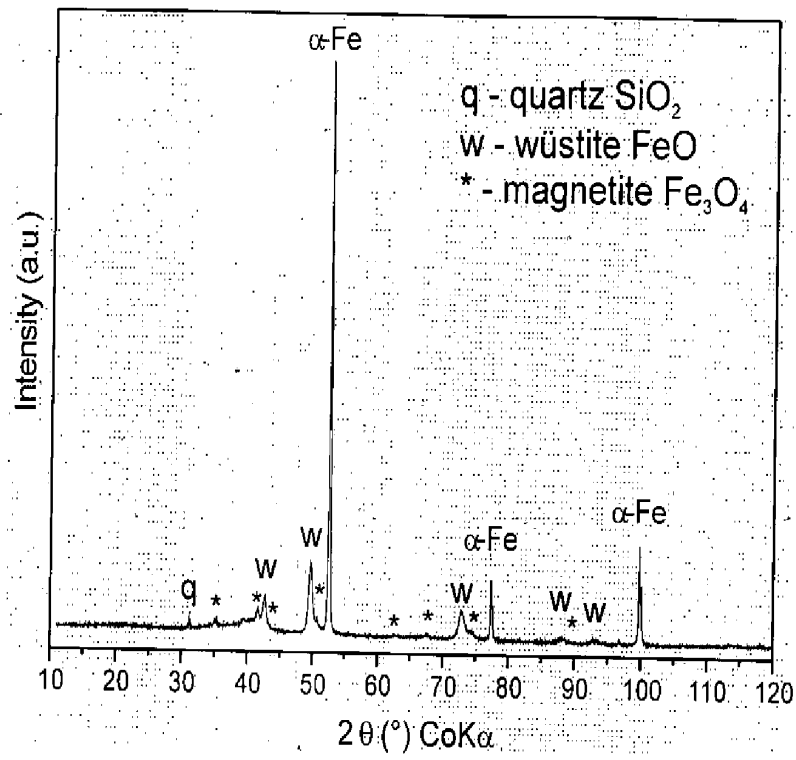
15.04.05



Obr.2.

3/7

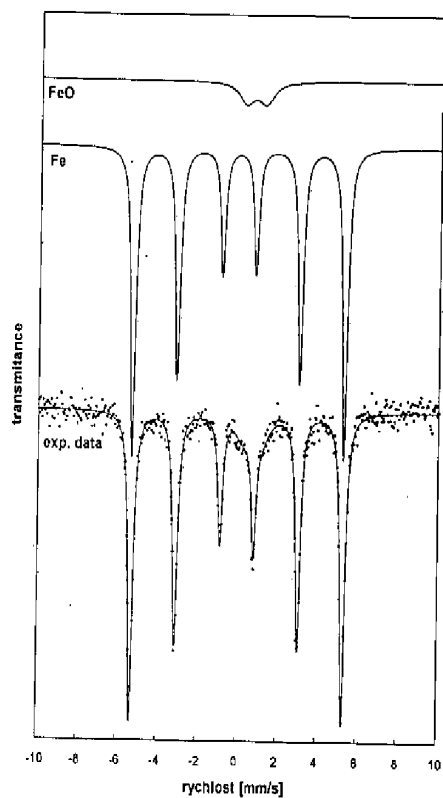
15.04.07



Obr.3

17 4/7

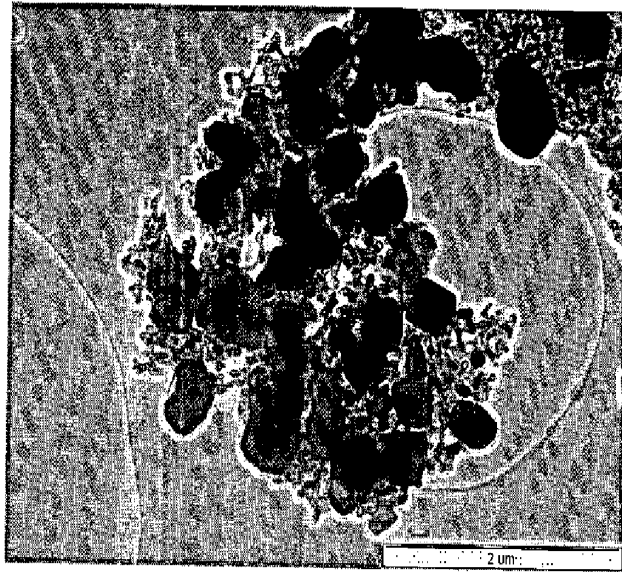
15.04.07



Obr.4.

5/7

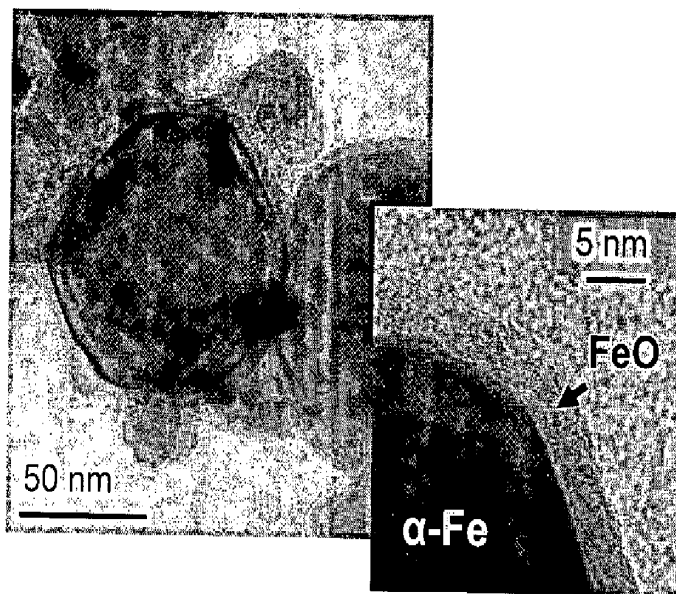
15-04-01



Obr.5

6/7

15.04.01



Obr. 6

(hm. %)	
SiO ₂	3,99
Al ₂ O ₃	1,06
Železa ₂ O ₃	68,63
MgO	0,26
CaO	2,63
Na ₂ O	0,61
K ₂ O	<0,04
TiO ₂	<0,01
P ₂ O ₅	0,17
MnO	0,07
Cr ₂ O ₃	0,002
LOI	22,4
TOT/C	0,85
TOT/S	0,84
SUM.	99,86

Tabulka 1. Prvkové složení vstupního materiálu – ferrihydritu.