

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236007**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **406214**

(22) Data zgłoszenia: **25.11.2013**

(51) Int.Cl.  
**C01G 15/00 (2006.01)**  
**C01F 17/00 (2006.01)**  
**B82Y 40/00 (2011.01)**

---

(54) **Sposób otrzymywania nanokrystalicznego tlenku galu albo nanokrystalicznego tlenku ceru w polu promieniowania mikrofalowego**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**08.06.2015 BUP 12/15**

(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 236007 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania tlenku galu ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) albo tlenku ceru ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) w postaci nanokrystalicznej.

Tlenki rozdrobione do postaci nanometrycznej posiadają cenniejsze właściwości w porównaniu z charakterystyką tych samych materiałów występujących w skali makro. Przyczyną różnic we właściwościach fizykochemicznych jest odmienność w morfologii obu typów materii. Nanomateriały charakteryzują się większym stosunkiem powierzchni nanocząstek do objętości, dzięki czemu wykazują one wyższą aktywność chemiczną.

Tlenek galu znalazł zastosowanie w produkcji materiałów luminescencyjnych. Ponadto jest on jednym z najczęściej używanych materiałów optycznych stosowanych w zaawansowanych technologiach. Tlenek galu jest również świetnym katalizatorem oraz izolatorem. Znalazł także zastosowanie jako składnik powłok dielektrycznych ogniw słonecznych.

Znanych jest niewiele metod pozyskiwania tlenku galu. Jedna z metod podana jest w opisie patentowym US 5474851. Metoda ta przewiduje otrzymanie tlenku galu w postaci filmu. Wytworzenie cienkich, optycznych folii tlenku galu polega na próżniowym osadzaniu par galu na tlenie, a następnie otrzymany produkt hartuje się w powietrzu. Sposób jest jednak skomplikowany i wymaga użycia specjalistycznej aparatury.

Obecnie tlenki ceru znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle polerskim. Ich ściernie właściwości wykorzystywane są głównie w hutnictwie, ceramice i przemyśle szklarskim. Znany jest na przykład z opisu patentowego EP1610367 materiał ścierny, którego głównym składnikiem jest tlenek ceru. Autorzy podają, iż produkt można stosować do szlifowania takich powierzchni jak izolacyjne folie zbudowane z tlenku krzemu. Pasta z tlenkiem ceru nie powoduje zarysowań i pożądany efekt uzyskuje się szybciej, niż przy zastosowaniu innych materiałów ściernych.

W opisie patentowym US 6752979B1 podany jest sposób otrzymywania tlenku ceru w postaci proszku o rozmiarach ziaren mniejszych niż 50 nm. Proces polega na zmieszaniu roztworu kationów metalu z roztworem środka powierzchniowoczynnego, w wyniku czego tworzą się micelle. Następnie mieszaninę ogrzewa się, co prowadzi do utworzenia cząstek tlenku ceru. W wyniku ogrzewania, surfaktant zostaje usunięty z powierzchni cząstek. Autorzy podają, iż sposób ten może być stosowany do otrzymywania innych tlenków metali.

W opisie patentowym EP1627681A1 opisany jest sposób prowadzenia syntez organicznych w polu promieniowania mikrofalowego. Autorzy podają, iż, w porównaniu do konwencjonalnych technik, reakcja pomiędzy dichlorobutenem i anionem fenolanowym prowadząca do otrzymania izomeru cis przebiega w znacznie krótszym czasie, a jej wydajność jest wyższa.

Z opisu patentowego CN101759221 znany jest sposób otrzymywania ceru w postaci nanocząsteczkowej polegający na zmieszaniu wodnego roztworu zawierającego jony ceru o stężeniu 0.1–1 mol/L z 5–20 ml 25% roztworu nadtlenu wodoru, ustaleniu pH na 8–11 i przeprowadzeniu reakcji w temperaturze 0–50°C. Następnie roztwór ten jest umieszczany w reaktorze mikrofalowym na około 5–30 minut. Otrzymany osad przemywa się wodą i suszy w temperaturze 30–80°C przez 10–24 h.

Z opisu patentowego CN101113010 znany jest sposób otrzymywania ceru w postaci nanocząsteczkowej polegający na zmieszaniu roztworu zawierającego jony ceru z roztworem alkalicznym, po czym taka mieszanina umieszczana jest w reaktorze mikrofalowym. Ten sposób pozwala uzyskać ditlenek ceru w postaci nanocząsteczkowej.

Z opisu patentowego CN102976393 znany jest sposób otrzymywania tlenku wodorotlenku galu w postaci nanocząsteczkowej polegający na zastosowaniu reakcji alkoholizy, gdzie do benzenowego roztworu tlenku galu umieszczonego w urządzeniu ultradźwiękowym dodaje się kroplami metanol. W tym sposobie nie kontroluje się pH roztworu.

Z publikacji: V. D. Araújo et al. pt.: „ $\text{CeO}_2$  nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods”, CrystEngComm, 2012, 14, 1150, znany jest sposób otrzymywania nanokrystalicznego tlenku ceru (IV) –  $\text{CeO}_2$ .

Z opisu patentowego CN101993110 znany jest sposób otrzymywania kryształów  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , gdzie roztwór alkoholowy (EtOH) azotanu (V) galu o stężeniu 0,52 mol/dm<sup>3</sup> miesza się z wodorotlenkiem amonu o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup> w ilości nieograniczonej (do momentu braku widocznego strącania wodorotlenku galu, braku wzrostu ilości białego osadu), a następnie osad separuje się przez wirowanie, odmywa wodą w celu usunięcia jonów azotanowych, ponownie odwirowuje i dysperguje w 20 ml wody dejonizowanej, a następnie 4 g otrzymanej zawiesiny koloidalnej miesza się z granulowanym

węgłem aktywnym i ogrzewa w pojemniku teflonowym w kuchence mikrofalowej w temperaturze 160°C i ciśnieniu 2 MPa przez 20–40 minut.

Z publikacji Yanyan Zhao et al. pt.: „Raman spectroscopy of the transition of  $\alpha$ -gallium oxyhydroxide to  $\beta$ -gallium oxide nanorods”, *Journal of Raman Spectroscopy*, (2008) 39(10). pp. 1327–1331, znany jest sposób otrzymywania kryształów alfa-GaO(OH), które następnie poddaje się kalcynacji (obróbce termicznej) w komorze termicznej spektroskopu Ramana. Kalcynowany w 350–400°C produkt to beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Z publikacji: Leini Wang et al. pt.: „Oxygen vacancy and Ce<sup>3+</sup> ion dependent magnetism of monocrystal CeO<sub>2</sub> nanopoles synthesized by a facile hydrothermal method”, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 3492–3498, znany jest sposób otrzymywania monokrystalicznych nanoigieł CeO<sub>2</sub>. Reagentami stosowanymi w procesie są CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O jako źródło ceru, NaOH jako substancja strącająca i etylenodiamina jako kompleksant.

Z publikacji: Gao F et al. pt.: „Fast synthesis of cerium oxide nanoparticles and nanorods”, *J Nanosci Nanotechnol.* 2006 Dec; 6(12):3812–9 znany jest sposób otrzymywania nanocząstek i nanoprętów tlenku ceru (CeO<sub>2</sub>).

Sposób otrzymywania nanokrystalicznego tlenku galu (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) albo nanokrystalicznego tlenku ceru (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) według wynalazku charakteryzuje się tym, że wodny roztwór azotanu (V) galu albo chlorku ceru będący źródłem jonów galu albo ceru 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 5:1, a następnie taką mieszaninę ogrzewa się od temperatury od 100° do 250°C w polu promieniowania mikrofalowego w zamkniętym naczyniu w reaktorze mikrofalowym 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.

W pierwszej fazie procesu następuje strącenie wodorotlenku metalu z wodnego roztworu jonów ceru albo galu za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu. W dalszym etapie procesu, powstałą zawiesinę przenosi się do reaktora mikrofalowego w celu zwiększenia wydajności otrzymania cząstek tlenku charakteryzujących się rozmiarem nanometrycznym. Dzięki temu, że woda będąca rozpuszczalnikiem polarnym, jest stosowana do sporządzenia wszystkich używanych roztworów, w polu promieniowania mikrofalowego energia cieplna przekazywana jest efektywnie w całej objętości mieszaniny reakcyjnej. Powoduje to, że następuje intensyfikacja procesu i jego czas jest znacznie skrócony.

Wynalazek pozwala otrzymywać tlenek ceru (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) albo galu (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) w nieskomplikowany sposób, przy zastosowaniu substancji niezbyt uciążliwych dla środowiska i uzyskać większą wydajność reakcji w stosunku do sposobów znanych ze stanu techniki.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

#### P r z y k ł a d 1

Do 25 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu azotanu (V) galu o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano mieszając 1 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 3 mol/dm<sup>3</sup>, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się wodorotlenku galu. Mieszaninę przeniesiono do zamkniętego naczynia teflonowego i umieszczono w reaktorze mikrofalowym. Mieszaninę ogrzano do temperatury 200°C i utrzymywano w niej przez 2 minuty. W wyniku ogrzewania otrzymano suspensję nanotlenku galu, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 30°C, otrzymano proszek nanotlenku galu o cząstkach w kształcie igieł i rozmiarze poprzecznym od 50 do 300 nm.

#### P r z y k ł a d 2

Do 25 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu azotanu (V) galu o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dodano mieszając 1 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 3 mol/dm<sup>3</sup>, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się wodorotlenku galu. Mieszaninę przeniesiono do zamkniętego naczynia teflonowego i umieszczono w reaktorze mikrofalowym. Mieszaninę ogrzano do temperatury 250°C i utrzymywano w niej przez 7 minut. W wyniku ogrzewania otrzymano suspensję nanotlenku galu, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 30°C, otrzymano proszek nanotlenku galu o cząstkach w kształcie igieł i rozmiarze poprzecznym od 100 do 300 nm.

#### P r z y k ł a d 3

Do 25 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu chlorku ceru 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 wodorotlenku ceru. Mieszaninę przeniesiono do zamkniętego naczynia teflonowego i umieszczono w reaktorze mikrofalowym. Mieszaninę ogrzano do temperatury 200°C i utrzymywano

w niej przez 2 minuty. W wyniku ogrzewania otrzymano suspensję nanotlenku ceru, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 30°C, otrzymano proszek nanotlenku ceru o kulistym kształcie cząstek i rozmiarze od 50 do 100 nm.

#### Przykład 4

Do 25 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu chlorku ceru 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 wodorotlenku ceru. Mieszaninę przeniesiono do zamkniętego naczynia teflonowego i umieszczono w reaktorze mikrofalowym. Mieszaninę ogrzano do temperatury 250°C i utrzymywano w niej przez 3 minuty. W wyniku ogrzewania otrzymano suspensję nanotlenku ceru, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 30°C, otrzymano proszek nanotlenku ceru o kulistym kształcie cząstek i rozmiarze od 50 do 150 nm.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania nanokrystalicznego tlenku galu (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) albo nanokrystalicznego tlenku ceru (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), **znamienny tym**, że wodny roztwór azotanu (V) galu albo chlorku ceru będący źródłem jonów galu albo ceru 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 5:1, a następnie taką mieszaninę ogrzewa się od temperatury od 100° do 250°C w polu promieniowania mikrofalowego w zamkniętym naczyniu w reaktorze mikrofalowym 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.