

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245163 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432743**

(22) Data zgłoszenia: **2020.01.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.08.02 BUP 18/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.05.27 WUP 22/2024**

(51) MKP:

C01G 3/02 (2006.01)

C01G 9/02 (2006.01)

C01G 19/02 (2006.01)

C01G 25/02 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MARCIN BANACH, Górka Stogniowska, PL
OLGA DŁUGOSZ, Żabno, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Andrzej Stachowski, Kraków, PL

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania nanocząstek tlenku cyrkonu, cynku, cyny(II) albo miedzi(II)
w procesie ciągłym**

PL 245163 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanocząstek tlenku cyrkonu, cynku, cyny(II) albo miedzi(II) w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego.

Nanocząstki tlenków metali są szeroko wykorzystywane w przemyśle jako dodatki, które znacząco modyfikują właściwości materiałów. Mimo niewielkiego udziału masowego w produktach, przyczyniają się do poprawy właściwości mechanicznych, biologicznych i fizykochemicznych.

Tlenek cyrkonu wykorzystywany jest w materiałach wymagających specjalnych właściwości mechanicznych oraz elektrycznych. Odznacza się niską przewodnością ciepła, wysoką twardością oraz dużą odpornością na ścieranie. Ze względu na brak właściwości magnetycznych oraz dobre właściwości izolacyjne tlenek cyrkonu wykorzystywany jest w ceramice oraz w przemyśle elektronicznym. Tlenek cyrkonu o rozmiarach nanometrycznych wykazuje wyższy stosunku powierzchni cząstek do ich objętości, w stosunku do rozmiarów makro, co dodatkowo poprawia właściwości wytrzymałościowe materiału.

Dzięki wysokiej stabilności oraz unikalnym właściwościom optycznym tlenek cynku jest materiałem szeroko wykorzystywanym m.in. w urządzeniach optycznych, jako składnik lakierów i farb, jak również dodatek w kosmetykach. Tlenek cynku stosowany jako pigment odznacza się dobrymi właściwościami bielącymi, kryjącymi i matującymi. W związku ze zdolnością blokowania niemal całego spectrum promieniowania UV oraz ze względu na właściwości biobójcze tlenek cynku jest szeroko wykorzystywany jako dodatek w preparatach do ochrony przed promieniowaniem UV oraz maściach i kosmetykach antybakteryjnych.

Tlenek cyny jest stosowany głównie w przemyśle elektronicznym jako składnik m.in. wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, szkielek izolacyjnych, czy materiałów antystatycznych. Wykorzystywany jest również w materiałach sensorycznych oraz jako czujniki gazu o wysokiej czułości. Dobra przepuszczalność światła widzialnego, wysoka stabilność chemiczna, przewodność oraz możliwość odbijania promieniowania podczerwonego, pozwala na wykorzystywanie tlenku cyny jako dodatku w bateriach litowych oraz ogniwach słonecznych.

Nanocząstki tlenku miedzi(II) wykazują aktywność biobójczą oraz szczególnie wysoką aktywność grzybobójczą. Tlenek miedzi(II) jest materiałem stabilnym wobec czynników chemicznych i fizycznych. Materiał znajduje zastosowanie jako katalizator w syntezie związków organicznych oraz jako substancja modyfikująca właściwości fotokatalityczne materiałów. Ze względu na dobre właściwości mechaniczne oraz brązowo-czarny kolor, tlenek miedzi wykorzystywany jest jako surowiec do produkcji pigmentów dla ceramiki, tworzyw sztucznych, szkła.

W wyniku ciągłego wzrostu zapotrzebowania nanomateriałów m.in. w budownictwie, medycynie, motoryzacji i elektronice, korzystne jest odejście od okresowych metod syntezy nanomateriałów, na rzecz procesów ciągłych. Stosowanie procesu ciągłego do otrzymywania nanocząstek tlenków metali pozwala na zwiększenie skali produkcji, bez konieczności wzrostu skali instalacji. Dodatkowo, zostaje ograniczone zużycie energii w porównaniu do analogicznych metod okresowych. Otrzymywanie nanocząstek tlenków metali metodami przepływowymi umożliwia ciągłą kontrolę procesu, w tym kontrolę stabilności pracy instalacji. Stały pomiar warunków procesu ułatwia możliwość reakcji w przypadku odchyłań od stabilnej pracy reaktora. Dodatkowo, możliwe jest łączenie układów pracujących z systemie przepływowym z innymi węzłami instalacji, dzięki czemu możliwa jest bezpośrednia synteza nanokompozytów oraz materiałów z dodatkami nanocząstek tlenków metali.

Znany jest z opisu patentowego CN104211114A sposób otrzymania nanocząstek tlenku cyrkonu obejmujący etapy rozpuszczania soli cyrkonowej (azotan cyrkonylu, azotan cyrkonu, chlorek cyrkonylu, chlorek cyrkonu) wraz ze środkiem stabilizującym, którym są sole itru, ceru, bizmutu, skandu, wapnia lub magnezu, dodawanie kwasu karboksylowego będącego środkiem kompleksującym, ustalenieżądanego pH roztworu, dodawanie polialkoholu jako środka sieciującego, a następnie ogrzewanie całości w łaźni wodnej. W wyniku procesu otrzymano zawiesinę, którą po wysuszeniu kalcynowano, otrzymując nanocząstki tlenku cyrkonu stabilizowane cząstkami tlenków metali. Zaletą procesu jest mały rozmiar cząstek oraz wąski rozkład ich wielkości. Wadą jest wieloetapowość procesu, konieczność stosowania wielu reagentów oraz zawartość dodatkowych tlenków metali w produkcie.

W opisie patentowym CN105776311B podano sposób wytwarzania nanocząstek tlenku miedzi(II), w procesie okresowym. W wyniku reakcji soli miedzi z kwasem szczawiowym otrzymywany jest osad tlenku miedzi(II), po kalcynacji którego otrzymuje się tlenek miedzi(II) o rozmiarze cząstek 50–100 nm.

W opisie patentowym CN105618778A przedstawiono sposób otrzymywania nanocząstek tlenku miedzi(II) metodą strąceniową, wykorzystując w procesie lignosulfonian wapnia jako środek powierzchniowo czynny, pozwalający na stopniowe otrzymywanie nanocząstek tlenku miedzi(II).

W opisie patentowym CN105887117A podano sposób otrzymywania tlenku cyny w postaci nanometrycznej metodą elektrolityczną. Po procesie elektrolizy tlenek cyny jest kalcynowany. W zależności od parametrów procesu uzyskiwane są nanocząstki tlenku cyny w kształcie kulistym bądź podłużnym o wymiarach poniżej 100 nm.

Znany z opisu patentowego CN1438179A proces wytwarzania nanotlenku cyny opiera się na rozтворzeniu cyny w kwasie azotowym wraz z substancją organiczną, a następnie tworzeniu zolu przy użyciu wody amoniakowej. Po przemyciu bezwodnym etanolem oraz kalcynowaniu w temperaturze 300–500°C powstaje produkt, charakteryzujący się rozmiarem cząstek około 10 nm. Głównymi ograniczeniami metody jest jej wieloetapowy przebieg oraz konieczność stosowania wysokich temperatur, co niekorzystnie wpływa na koszty procesu.

W opisie patentowym CN103950967B podano sposób otrzymywania nanocząstek tlenku cynku metodą ciągłą opartą na wykorzystaniu reaktora membranowego. Mieszanina soli cynku, będącej prekursorem nanocząstek tlenku cynku i związku strącającego, jest według rozwiązania przepuszczana pod ciśnieniem przez membranę, a następnie suszona rozpyłowo. Zawiesina po suszeniu rozpyłowym poddawana jest kalcynacji, co prowadzi do uzyskania nanostrukturalnego tlenku cynku. Niedogodnością metody jest konieczność użycia skomplikowanej aparatury.

W zgłoszeniu patentowym WO2015149517A1 przedstawiono metodę otrzymywania nanocząstek tlenków metali np. tlenku miedzi(II) opartą na procesie hydrotermalnym w warunkach nadkrytycznych. Proces wymaga zastosowania organicznych dodatków stabilizujących. Rozwiązanie pozwala na otrzymanie monodispersyjnych nanocząstek o rozmiarach 20–100 nm. Metoda prowadzi do otrzymania wielu typów tlenków metali, jednak ze względu na stosowanie wysokich ciśnień, koszt ich syntezy jest wysoki.

W zgłoszeniu patentowym US20170349757A1 podano sposób otrzymywania nanocząstek tlenków metali (np. Cu_2O , ZrO_2) w warunkach nadkrytycznych w procesie przepływowym. Umożliwiło to znaczne skrócenie procesu otrzymywania nanocząstek o średnim rozmiarze poniżej 50 nm.

W zgłoszeniu patentowym JP2009521393A ujawniono metodę otrzymywania nanocząstek tlenku cyny oraz tlenku cynku opartą na wykorzystaniu układu mieszania w reaktorze zbiornikowym. Czas procesu otrzymywania nanocząstek metodą według rozwiązania nie przekracza 5 min. Otrzymywane nanocząstki tlenków metali poddawane są dodatkowo procesowi kalcynacji. W zależności od czasu trwania procesu oraz temperatury otrzymywane tlenki metali różnią się wielkością cząstek (2–500 nm).

Znany jest ze zgłoszenia patentowego WO2014035292A3 sposób wytwarzania tlenków metali w postaci nanometrycznej z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego. W opisie patentowym przedstawiono metodę, w której w procesie ciągłym roztwór soli odpowiedniego metalu poddaje się reakcji z karbamidem w polu promieniowania mikrofalowego. Reaktor zaopatrzony jest w chłodnicę w celu zawracania kondensatu. Po procesie suszenia oraz kalcynacji otrzymuje się nanocząstki tlenków metali o rozmiarach od 4 do 100 nm.

Zgodnie z wynalazkiem, sposób otrzymywania nanocząstek tlenku cyrkonu, cynku, cyny(II) albo miedzi(II), w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, polega na tym, że w strumień wodnego roztworu chlorku cyrkonu, albo azotanu(V) cynku, albo chlorku cyny(II), albo octanu miedzi(II), będący źródłem jonów cyrkonu, albo cynku, albo cyny(II), albo miedzi(II), o stężeniu od 0,005 do 0,5 mol/dm³, wprowadza się strumień wodnego roztworu glikolu polietylenowego o stężeniu od 0,5 do 3,0% mas. oraz strumień wodnego roztworu związku strącającego jony metalu, wybranego spośród roztworów: wodorotlenku sodu o stężeniu od 0,025 do 0,50 mol/dm³, albo amoniaku o stężeniu od 0,025 do 0,35 mol/dm³ albo węglanu sodu o stężeniu od 0,025 do 0,50 mol/dm³, przy czym stosunek natężenia przepływu strumienia roztworu jonów metalu, do natężenia przepływu strumienia roztworu glikolu polietylenowego wynosi od 1 : 0,1 do 1 : 8, a stosunek natężenia przepływu strumienia roztworu jonów metalu, do natężenia przepływu strumienia roztworu związku strącającego wynosi od 1 : 0,1 do 1 : 8, po czym tak utworzoną mieszaninę, pozostającą w układzie przepływowym, poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego, przy czasie przebywania mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego od 30 do 120 s i przy mocy promieniowania mikrofalowego od 180 do 600 W, a następnie otrzymaną zawiesinę ochładza się, oddziela fazę ciekłą od stałej, a otrzymany osad przemycia się wodą i suszy.

W przypadku otrzymywania zawiesiny nanocząstek metalu, sposobem według wynalazku, przewiduje się przeprowadzenie następujących przykładowych etapów procesu: (1) podawanie do reaktora

mikrofalowego za pomocą pomp z zadaniem natężeniem przepływu strumienia, wodnego roztworu prekursora jonów metalu, strumienia wodnego roztworu glikolu polietylenowego oraz strumienia wodnego roztworu związku strącającego wodorotlenek metalu, (2) przepływ tak utworzonej mieszaniny przez reaktor mikrofalowy, wewnątrz którego w polu promieniowania mikrofalowego przebiega reakcja strącania wodorotlenku metalu, a następnie dehydratacja do tlenku metalu za pomocą energii promieniowania mikrofalowego, (3) odbieranie u wylotu reaktora zawiesiny zawierającej nanocząstki tlenku metalu, (4) ochładzanie i oddzielanie fazy stałej od ciekłej, (5) przemywanie wodą oddzielonej fazy stałej i suszenie nanocząstek tlenek metalu dla otrzymania gotowego produktu w postaci proszku.

Dostarczenie do procesu energii w postaci promieniowania mikrofalowego umożliwia znaczące skrócenie czasu syntezy. W porównaniu do innych procesów tworzenia nanocząstek tlenków metali, w metodzie z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego nie jest wymagane stosowanie podwyższonego ciśnienia lub wysokich temperatur. W zależności od zastosowanych parametrów procesu np. mocy promieniowania mikrofalowego, czasu przebywania mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego, możliwe jest uzyskanie nanocząstek o pożądanych wymiarach oraz o odpowiedniej strukturze. W przedstawionej metodzie nie jest wymagane stosowanie skomplikowanych reagentów lub substancji szkodliwych dla środowiska.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład 1

Do reaktora mikrofalowego podawano strumień wodnego roztworu azotanu(V) cynku, o stężeniu $0,1229 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,929 \text{ dm}^3/\text{h}$, strumień wodnego roztworu glikolu polietylenowego 400, o stężeniu 2% mas., z natężeniem przepływu roztworu $0,464 \text{ dm}^3/\text{h}$ oraz strumień wodnego roztworu wodorotlenku sodu, o stężeniu $0,492 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,464 \text{ dm}^3/\text{h}$. Tak utworzoną mieszaninę poddano działaniu pola mikrofalowego w warunkach przepływowych. Moc mikrofal ustawiono na 300 W. Czas przebywania mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił 40 s. W wyniku ogrzewania promieniowaniem mikrofalowym otrzymano zawiesinę, którą ochłodzono. Otrzymana zawiesina zawierała nanocząstki tlenku cynku, o stężeniu $0,0615 \text{ mol/dm}^3$ (ok. 5000 mg/dm^3) charakteryzujące się średnim rozmiarem krystalitów ok. 33 nm. Zawiesinę przefiltrowano, a osad przepłukano wodą i wysuszono, otrzymując finalny produkt w postaci proszku nanocząstek tlenku cynku.

Przykład 2

Do reaktora mikrofalowego podawano strumień wodnego roztworu chlorku cyrkonu, o stężeniu $0,01623 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,464 \text{ dm}^3/\text{h}$, strumień wodnego roztworu glikolu polietylenowego 400, o stężeniu 1% mas., z natężeniem przepływu roztworu $0,232 \text{ dm}^3/\text{h}$ oraz strumień wodnego roztworu wodorotlenku sodu, o stężeniu $0,130 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,232 \text{ dm}^3/\text{h}$. Tak utworzoną mieszaninę poddano działaniu pola mikrofalowego w warunkach przepływowych. Moc mikrofal ustawiono na 300 W. Czas przebywania mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił 80 s. W wyniku ogrzewania promieniowaniem mikrofalowym otrzymano zawiesinę, którą ochłodzono. Otrzymana zawiesina zawierała nanocząstki tlenku cyrkonu, o stężeniu $0,00812 \text{ mol/dm}^3$ (ok. 1000 mg/dm^3) charakteryzujące się średnim rozmiarem krystalitów ok. 7 nm. Zawiesinę przefiltrowano, a osad przepłukano wodą i wysuszono, otrzymując finalny produkt w postaci proszku nanocząstek tlenku cyrkonu.

Przykład 3

Do reaktora mikrofalowego podawano strumień wodnego roztworu chlorku cyny(II), o stężeniu $0,07423 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,618 \text{ dm}^3/\text{h}$, strumień wodnego roztworu glikolu polietylenowego 400, o stężeniu 1% mas., z natężeniem przepływu roztworu $0,210 \text{ dm}^3/\text{h}$ oraz strumień wodnego roztworu amoniaku, o stężeniu $0,232 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,408 \text{ dm}^3/\text{h}$. Tak utworzoną mieszaninę poddano działaniu pola mikrofalowego w warunkach przepływowych. Moc mikrofal ustawiono na 600 W. Czas przebywania mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił 60 s. W wyniku ogrzewania promieniowaniem mikrofalowym otrzymano zawiesinę, którą ochłodzono. Otrzymana zawiesina zawierała nanocząstki tlenku cyny(II), o stężeniu $0,0371 \text{ mol/dm}^3$ (ok. 5000 mg/dm^3) charakteryzujące się średnim rozmiarem krystalitów ok. 32 nm. Zawiesinę przefiltrowano, a osad przepłukano wodą i wysuszono, otrzymując finalny produkt w postaci proszku nanocząstek tlenku cyny(II).

Przykład 4

Do reaktora mikrofalowego podawano strumień wodnego roztworu octanu miedzi(II), o stężeniu $0,0251 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,340 \text{ dm}^3/\text{h}$, strumień wodnego roztworu glikolu polietylenowego 400, o stężeniu 2% mas., z natężeniem przepływu roztworu $0,170 \text{ dm}^3/\text{h}$ oraz strumień wodnego roztworu wodorotlenku sodu, o stężeniu $0,100 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,170 \text{ dm}^3/\text{h}$. Tak utworzoną mieszaninę poddano działaniu pola mikrofalowego w warunkach przepływowych. Moc mikrofal ustawiono na 180 W. Czas przebywania mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił 120 s. W wyniku ogrzewania promieniowaniem mikrofalowym otrzymano zawiesinę, którą ochłodzono. Otrzymana zawiesina zawierała nanocząstki tlenku miedzi(II), o stężeniu $0,0126 \text{ mol/dm}^3$ (ok. 1000 mg/dm^3) charakteryzujące się średnim rozmiarem krystalitów ok. 11 nm. Zawiesinę przefiltrowano, a osad przepłukano wodą i wysuszono, otrzymując finalny produkt w postaci proszku nanocząstek tlenku miedzi(II).

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania nanocząstek tlenku cyrkonu, cynku, cyny(II) albo miedzi(II), w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, **znamienny tym**, że w strumień wodnego roztworu chlorku cyrkonu, albo azotanu(V) cynku, albo chlorku cyny(II), albo octanu miedzi(II), będący źródłem jonów cyrkonu, albo cynku, albo cyny(II), albo miedzi(II), o stężeniu od $0,005$ do $0,5 \text{ mol/dm}^3$, wprowadza się strumień wodnego roztworu glikolu polietylenowego o stężeniu od $0,5$ do $3,0\%$ mas. oraz strumień wodnego roztworu związku strącającego jony metalu, wybranego spośród roztworów: wodorotlenku sodu o stężeniu od $0,025$ do $0,50 \text{ mol/dm}^3$, albo amoniaku o stężeniu od $0,025$ do $0,35 \text{ mol/dm}^3$, albo węglanu sodu o stężeniu od $0,025$ do $0,50 \text{ mol/dm}^3$, przy czym stosunek natężenia przepływu strumienia roztworu jonów metalu, do natężenia przepływu strumienia roztworu glikolu polietylenowego wynosi od $1 : 0,1$ do $1 : 8$, a stosunek natężenia przepływu strumienia roztworu jonów metalu, do natężenia przepływu strumienia roztworu związku strącającego wynosi od $1 : 0,1$ do $1 : 8$, po czym tak utworzoną mieszaninę, pozostającą w układzie przepływowym, poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego, przy czasie przebywania mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego od 30 do 120 s i przy mocy promieniowania mikrofalowego od 180 do 600 W, a następnie otrzymaną zawiesinę ochładza się, oddziela fazę ciekłą od stałej, a otrzymany osad przemycza się wodą i suszy.