

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **236867**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **395981**

(51) Int.Cl.
C01G 9/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **16.08.2011**

(54)

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

26.03.2012 BUP 07/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.02.2021 WUP 04/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

HELENA TETERYCZ, Wrocław, PL
MARTA FIEDOT, Zgorzelec, PL
TOMASZ KOŹLECKI, Wrocław, PL
IZABELA POŁOWCZYK, Wrocław, PL
OLGA RAC, Zgorzelec, PL
DOMINIKA OLEŚ, Stronie Śląskie, PL
PATRYK HALEK, Krzyżowa Dolina, PL
GRZEGORZ HALEK, Krzyżowa Dolina, PL
KAMIL WIŚNIEWSKI, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Regina Kozłowska

PL 236867 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku, który może mieć szerokie zastosowanie w technikach sensorowych, nowoczesnej optoelektronice i medycynie.

Sposób syntezy nanocząstek tlenków metali w tym tlenku cynku, znany z polskiego opisu patentowego nr 205845, polega na anodowym roztwarzaniu metalu, podczas polaryzacji anodowej w alkoholowych roztworach soli, zwłaszcza roztworach chlorków metali alkalicznych, szczególnie etanolowych roztworach LiCl, przy stężeniu soli w roztworze 0,01–0,1 M oraz dodatku wody od 1 do 5% objętościowych, przy potencjałach anodowych w obszarze transpasywnego roztwarzania. W wyniku tego procesu otrzymuje się roztwór koloidalny nanocząstek tlenków metalu w alkoholowym rozpuszczalniku, przy czym rozmiary cząstek reguluje się wartością potencjału i długością czasu polaryzacji anodowej. Po oddzieleniu od rozpuszczalnika i wysuszeniu w atmosferze ochronnej otrzymuje się nanometryczny proszek tlenku metalu. Można również przeprowadzić proces redukcji roztworów alkoholów lub tlenków do metalu przez wprowadzenia znanych reduktorów lub na drodze solwotermicznej, otrzymując nanoproszki metalu.

Sposób wytwarzania proszku tlenku cynku z ciekłych roztworów soli cynku oraz zasad powodujących wytrącanie się z roztworu tlenku cynku, znany z polskiego zgłoszenia patentowego nr 382271, polega na tym, że roztwory te poddaje się działaniu impulsów pola elektrycznego. Moc impulsu elektrycznego wydzielana w jednostce objętości reagentów jest wyższa niż 1 kW/mililitr i/lub maksimum natężenia pola elektrycznego w roztworze reagentów jest większe niż 1000 V/cm. Ponadto maksymalne natężenie pola w impulsie wiąże się z wywołaniem różnicy potencjału w ciekłych reagentach o wartości od 1 kV do 100 kV, a czas trwania impulsów liczony jako przedział czasowy, w którym zawiera się co najmniej 90% energii pojedynczego impulsu, wynosi od 50 ns do 20 ms. Tak otrzymany tlenek cynku o nanometrycznym wymiarze ziarna, charakteryzuje się wysoką gęstością ($d > 90\% d_{\text{teoret.}}$), powierzchnią właściwą mierzoną metodą BET około 30 m²/g oraz równoważnym rozmiarem ziarna około 40 nm.

Sposób wytwarzania dwuwymiarowych nanostruktur tlenku cynku, znany z polskiego opisu patentowego nr 384130, który polega na tym, że wyjściowy sproszkowany tlenek cynku, umieszczony w wydrążeniu elektrody węglowej, poddaje się działaniu łuku elektrycznego, generowanego między elektrodą węglową i drugą elektrodą w atmosferze gazu obojętnego ewentualnie z dodatkiem wodoru w ilości od 5% do 50% procent objętościowych. Z osadzonego produktu, w razie potrzeby, wyodrębnia się dwuwymiarowe nanostruktury tlenku cynku przez utlenianie frakcji węglowej. Dwuwymiarowe nanostruktury tlenku cynku charakteryzują się tym, że ich długość i szerokość jest w zakresie od 100 nm do 600 nm, natomiast ich grubość wynosi co najwyżej 20 nm. Ze względu na rozmiar i unikatowe właściwości optyczne otrzymane dwuwymiarowe nanocząstki tlenku cynku są użyteczne zwłaszcza jako absorbery lub blokery promieniowania UV. Mogą być także stosowane do otrzymywania urządzeń nanoelektronicznych, optoelektronicznych oraz jako luminofory świecące.

Sposób wytwarzania kropek kwantowych i nanocząstek tlenków i siarczków cynku oraz innych klasterów opartych na fragmentach Zn_mO_n , Zn_mS_n , gdzie $m=1-20$, $n=1-20$, bądź ich mieszanin otoczonych fragmentami polimerowymi, znany z polskiego zgłoszenia patentowego nr 383356, polega na tym, że wytwarza się prekursor nanocząstek, którym jest monometaliczny lub polimetaliczny kompleks typu $L_pZn_qR_r$, gdzie $p=1-20$, $q=1-20$, $r=0-10$, w którym R oznacza grupę alkilową C1-C6, grupę aryłową ewentualnie podstawioną, a L oznacza ligand, który jest grupą aktywną w polimeryzacji i/lub kopolimeryzacji i/lub terpolimeryzacji monomerów heterocyklicznych albo kopolimeryzacji i/lub terpolimeryzacji monomerów heterocyklicznych z dwutlenkiem węgla, a następnie prowadzi się polimeryzację lub kopolimeryzację lub terpolimeryzację monomerów heterocyklicznych albo kopolimeryzację lub terpolimeryzację monomerów heterocyklicznych z dwutlenkiem węgla z wykorzystaniem otrzymanego uprzednio prekursora lub dowolnej mieszaniny prekursorów, po czym wytworzony układ poddaje się działaniu czynnika utleniającego.

Sposób wytwarzania kropek kwantowych i innych nanocząstek tlenkowo-cynkowych, znany z polskiego zgłoszenia patentowego nr 383357, w którym prekursor cynkoorganiczny lub mieszaninę różnych prekursorów cynkoorganicznych w rozpuszczalniku organicznym poddaje się działaniu czynnika utleniającego. Jako cynkoorganiczny prekursor stosuje się związek alkilocynkowy stabilizowany dwukleszczowym lub wielokleszczowym ligandem L, o wzorze ogólnym $[LZnR]_n$, w którym L oznacza, dwu- i wielofunkcyjny ligand o charakterze anionu, R oznacza grupę alkilową C1-C10, prostą lub rozgałęzioną, benzyłową, fenyłową, cykloheksylową, a n oznacza liczbę od 1 do 10.

Sposób wytwarzania nanometrycznych cząstek tlenków metali, znany z polskiego zgłoszenia patentowego nr 369320, polega on na anodowym roztwarzaniu metalu, podczas polaryzacji anodowej w alkoholowych roztworach soli, zwłaszcza roztworach chlorków metali alkalicznych, przy stężeniu soli w roztworze 0,01–0,1 m oraz dodatku wody od 1 do 5% objętościowych, przy potencjałach anodowych w obszarze transpasywnego roztwarzania. W wyniku tego procesu otrzymuje się roztwór koloidalny nanocząstek tlenków metalu w alkoholowym rozpuszczalniku, przy czym rozmiary cząstek reguluje się wartością potencjału, długością czasu anodowej polaryzacji. Po oddzieleniu od rozpuszczalnika i wysuszeniu w atmosferze ochronnej otrzymuje się nanometryczny proszek tlenku metalu.

Sposób wytwarzania nanokryształów tlenku cynku pomiędzy dwufazowymi interfejsami olej-woda, znany z chińskiego opisu patentowego nr CNI01696028, obejmuje następujące etapy: sukcesywne dodawanie soli cynku i środka powierzchniowo czynnego do rozpuszczalnika organicznego, mieszanie mieszaniny przez 30 minut w temperaturze 80°C i usunięcie dolnej warstwy fazy wodnej po ochłodzeniu mieszaniny; i dodanie wody dejonizowanej do mieszaniny, a następnie stopniowe upuszczanie roztworu NaOH do mieszaniny i mieszanie magnetyczne mieszaniny przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej w celu otrzymania nanokryształów tlenku cynku.

Istota sposobu, według wynalazku, polega na tym, że wodny roztwór prekursora zawierającego jony cynkowe wybrany z grupy: chlorek cynku, azotan cynku, octan cynku, o stężeniu wagowym od 3,27 do 65,41 g/dm³ miesza się z wodnym roztworem surfaktantu niejonowego o stężeniu wagowym od 0,625 do 6,25 g/dm³ wybrany z grupy: oksyetylenowanego oktylofenolu o HLB = 13.5, oksyetylenowany nonylofenol o HLB = 12.9, oksyetylenowany dodekanol o HLB = 9.7, oksyetylenowany nasycony alkohol łojowy, oksyetylenowany kwas stearynowy o HLB 16.9, oksyetylenowany monooleinian sorbitanu o HLB = 15.0, oksyetylenowany monooleinian sorbitanu o HLB = 4.3, 2-cycloheksyletylo β-D-maltozyd, N-tlenek dodecyldimetyloaminy, kopolimer triblokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej powyżej 8000 Da i HLB = 24 oraz wodnym roztworem polietylenoiminy o stężeniu wagowym od 21,5 do 64,5 g/dm³, w otrzymanym roztworze stężenia poszczególnych składników wynoszą: jonów cynku od 1,635 do 3,27 g/dm³, przy czym podczas mieszania stopniowo dodaje się wodny roztwór rzeczywisty wodorotlenku zawierającego jony OH⁻ wybrany z grupy: wodorotlenek tetrametyloamoniowy, wodorotlenek tetraetyloamoniowy, amoniak, wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, o stężeniu od 1,7 do 170 g/dm³.

Nanocząstki tlenku cynku otrzymane sposobem według wynalazku, charakteryzują się kulistymi kształtami i rozmiarami ok. 10 nm. Nanocząstki nadają się do stosowania w elektronice jako materiały do konstrukcji czujników gazów, warystorów, katalizatorów, ogniw słonecznych, rozpraszających i elektrostatycznych powłok oraz innego rodzaju optycznych i elektronicznych urządzeń. Mogą być one także stosowane na szeroką skalę w medycynie i farmakologii, jako bakteriobójczy składnik różnego rodzaju leków i kremów, a także do tworzenia tkanin o bakteriobójczych właściwościach.

Przedmiot wynalazku objaśniony jest w przykładzie realizacji i uwidoczniono na rysunku, który przedstawia zdjęcie nanoproszku tlenku cynku wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Przykład 1

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 1 ml roztworu wodnego prekursora zawierającego jony cynkowe w postaci azotanu cynku o stężeniu molowym 3,27 g/dm³, 10 ml roztworu wodnego polietylenoiminy o stężeniu 21,5 g/dm³ i 2 ml wodnego roztworu surfaktantu niejonowego w postaci oksyetylenowanego oktylofenolu o HLB = 13.5 o stężeniu 0,625 g/dm³. Całość poddaje się mieszanii na mieszadle magnetycznym i dodaje się 10 µl porcjami po 1 µl, co 10 min, wodnego roztworu rzeczywistego wodorotlenku zawierającego jony OH⁻ w postaci wodorotlenku sodu o stężeniu 1,7 g/dm³, porcjami po 1 µl, co 10 min. Otrzymane nanocząstki tlenku cynku charakteryzują się kulistymi kształtami i rozmiarami około 10 nm.

Przykład 2

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 1 ml wodnego roztworu prekursora zawierającego jony cynkowe w postaci azotanu cynku o stężeniu molowym 65,41 g/dm³, 10 ml wodnego roztworu polietylenoiminy o stężeniu 64,5 g/dm³ i 2 ml wodnego roztworu surfaktantu niejonowego w postaci oksyetylenowanego oktylofenolu o HLB = 13.5 o stężeniu 6,25 g/dm³. Całość poddaje się mieszanii na mieszadle magnetycznym i dodaje się 10 µl porcjami po 1 µl, co 10 min, wodnego roztworu rzeczywistego wodorotlenku zawierającego jony OH⁻ w postaci roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 170 g/dm³, porcjami po 1 µl, co 10 min.

Przykład 3

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 1 ml wodnego roztworu prekursora zawierającego jony cynkowe w postaci azotanu cynku o stężeniu molowym $32,70 \text{ g/dm}^3$, 10 ml wodnego roztworu polietylenoiminy o stężeniu 43 g/dm^3 i 2 ml surfaktantu niejonowego w postaci oksyetylenowanego oktylofenolu o HLB = 13.5 o stężeniu $3,125 \text{ g/dm}^3$. Całość poddaje się mieszanemu na mieszadło magnetyczne i dodaje się $10 \mu\text{l}$ porcjami po $1 \mu\text{l}$, co 10 min, wodnego roztworu rzeczywistego wodorotlenku zawierającego jony OH^- w postaci wodorotlenku sodu o stężeniu 85 g/dm^3 , porcjami po $1 \mu\text{l}$, co 10 min.

Przykład 4

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym, albo drugim albo trzecim z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony cynkowe jest chlorek cynku.

Przykład 5

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym, albo drugim albo trzecim z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony cynkowe jest octan cynku.

Przykład 6

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym, albo drugim, albo trzecim, albo czwartym albo piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany nonylofenol o HLB = 12.9.

Przykład 7

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym, albo drugim, albo trzecim, albo czwartym albo piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany dodekanol o HLB = 9.7.

Przykład 8

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym, albo, drugim, albo trzecim, albo, czwartym albo piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany nasycony alkohol łojowy.

Przykład 9

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym, albo drugim, albo trzecim, albo czwartym albo piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany kwas stearynowy o HLB 16.9.

Przykład 10

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym, albo drugim, albo trzecim, albo czwartym albo piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany monooleinian sorbitanu o HLB = 15.0.

Przykład 11

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym, albo drugim, albo trzecim, albo czwartym albo piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany monooleinian sorbitanu o HLB = 4.3.

Przykład 12

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym, albo drugim, albo trzecim, albo czwartym albo piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest 2-cykloheksyletylo β -D-maltozyd.

Przykład 13

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym, albo drugim, albo trzecim, albo czwartym albo piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest N-tlenek dodecyldimetyloaminy.

Przykład 14

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie pierwszym, albo drugim, albo trzecim, albo czwartym albo piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest kopolimer triblokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej powyżej 8000 Da i HLB = 24.

Przykład 15

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie od pierwszego do szesnastego z tą różnicą, że wodnym roztworem wodorotlenku zawierającego jony OH^- jest roztwór wodorotlenku potasu.

Przykład 16

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie od pierwszego do szesnastego z tą różnicą, że wodnym roztworem wodorotlenku zawierającego jony OH^- jest roztwór wodorotlenku tetrametyloamoniowego.

Przykład 17

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie od pierwszego do szesnastego z tą różnicą, że wodnym roztworem wodorotlenku zawierającego jony OH^- jest roztwór amoniaku.

Przykład 18

Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku przebiega jak w przykładzie od pierwszego do szesnastego z tą różnicą, że wodnym roztworem wodorotlenku zawierającego jony OH^- jest roztwór wodorotlenku tetraetyloamoniowego.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób syntezy nanocząstek tlenku cynku polegający na tym, że miesza się roztwór prekursora zawierającego jony cynkowe i surfaktantu, po czym stopniowo dodaje się wodny roztwór rzeczywisty wodorotlenku zawierającego jony OH^- , **znamienny tym**, że wodny roztwór prekursora zawierającego jony cynkowe wybranego z grupy: chlorek cynku, azotan cynku, octan cynku, o stężeniu wagowym od 3,27 do 65,41 g/dm³ miesza się z wodnym roztworem surfaktantu niejonowego o stężeniu wagowym od 0,625 do 6,25 g/dm³ wybrany z grupy: oksyetylenowanego oktylofenolu o HLB = 13,5, oksyetylenowany nonylofenol o HLB = 12,9, oksyetylenowany dodekanol o HLB = 9,7, oksyetylenowany nasycony alkohol łojowy, oksyetylenowany kwas stearynowy o HLB = 16,9, oksyetylenowany monooleinian sorbitanu o HLB = 15,0, oksyetylenowany monooleinian sorbitanu o HLB = 4,3,2-cycloheksyletylo β -D-maltozyd, N-tlenek dodecyldimetyloaminy, kopolimer triblokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej powyżej 8000 Da i HLB = 24, oraz z wodnym roztworem polietylenoiminy o stężeniu wagowym od 21,5 do 64,5 g/dm³, przy czym podczas mieszania stopniowo dodaje się wodny roztwór rzeczywisty wodorotlenku zawierającego jony OH^- wybrany z grupy: wodorotlenek tetrametyloamoniowy, wodorotlenek tetraetyloamoniowy, amoniak, wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, o stężeniu od 1,7 do 170 g/dm³.

Rysunek