

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 242567 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432386**

(22) Data zgłoszenia: **2019.12.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.06.28 BUP 13/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.03.13 WUP 11/2023**

(51) MKP:

**B82B 1/00** (2006.01)

**B82B 3/00** (2006.01)

**B22F 1/00** (2006.01)

(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:

**Andrzej Stachowski, Kraków, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania nanomateriałów hybrydowych tlenek metalu-metal**

**PL 242567 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanomateriałów hybrydowych tlenek metalu-metal, zwłaszcza tlenek cynku, albo tlenek miedzi, z nanocząstkami srebra, albo miedzi, w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego.

Nanomateriałami o największym znaczeniu gospodarczym, ze względu na najszersze spektrum wykorzystania, są nanomateriały nieorganiczne. Ich dodatek wpływa na właściwości fizyczne, chemiczne oraz biologiczne produktów, modyfikując ich wybrane właściwości lub nadając zupełnie nowe. Dąży się do opracowywania nanomateriałów wielofunkcyjnych, w których łącząc ze sobą nanocząstki możliwe jest wzmocnienie działania układu lub zwiększenie spektrum jego działania.

Nanocząstki nieorganiczne, głównie nanocząstki tlenków metali ze względu na ich szerokie możliwości wykorzystania w wielu dziedzinach przemysłu, są produkowane na dużą skalę. Do powszechnie używanych nanomateriałów należą nanocząstki tlenku cynku oraz tlenku miedzi(II). Tlenek cynku wykazuje właściwości fotokatalityczne oraz właściwości antymikrobiologiczne. Tlenek miedzi(II) odznacza się silnymi właściwościami antymikrobiologicznymi. Oba tlenki są wykorzystywane również jako pigmenty. Stosowanie układów zawierających nanocząstki tlenku cynku modyfikowane nanocząstkami metali powoduje otrzymanie produktu o zwiększonych właściwościach fotokatalitycznych jak również poprawia ich aktywność antymikrobiologiczną. Niewielki dodatek nanocząstek metali, w tym nanocząstek srebra lub miedzi do nanocząstek tlenku cynku powoduje zarówno poprawę właściwości antybakteryjnych jak i antygrzybiczych nanomateriału, jak również zapewnia poszerzenie spektrum ich działania.

Do otrzymywania nanomateriałów na bazie tlenków metali konieczne jest dostarczenie do układu wymaganej ilości energii w stosunkowo krótkim czasie. Metody okresowe, które obecnie są najczęściej wykorzystywanym sposobem otrzymywania nanocząstek posiadają znaczne ograniczenia. Jednym z głównych problemów jest niemożność zwiększenia skali procesów przy zachowaniu stałej jakości produktów. W związku ze wzrostem zapotrzebowania na nanomateriały, szczególnie na bazie tlenków metali, metody przepływowe umożliwiają zwiększenie wydajności procesu bez obniżenia jakości produktów. Poza tym, po ustabilizowaniu warunków prowadzenia procesu, zużycie energii jest zminimalizowane, ze względu na ominięcie etapów występujących w okresowych metodach syntezy związanych z początkowym etapem nagrzewania reaktora oraz strat energii występujących podczas chłodzenia reaktora.

Znany jest ze zgłoszenia patentowego WO 2013039117 A1 sposób ciągłej syntezy nanocząstek rdzeń-otoczka o średnicy do 100 nm, wykorzystujący do tego reaktor rurowy dwustopniowy ogrzewany za pomocą promieniowania mikrofalowego. Metoda pozwala na otrzymywanie nanocząstek zbudowanych z metalicznego rdzenia otoczonego warstwą tlenku, m.in. nanocząstek srebra otoczonych tlenkiem krzemu. Pompą podawano do kapilary o wewnętrznej średnicy 1 mm mieszaninę roztworu prekursora soli srebra(I) z polimerowym roztworem dyspergującym, następnie podawano alkoholowy roztwór tetraetoksylanu (TEOS) jako prekursor tlenku krzemu. Wykorzystując metodę zol-żel otrzymano nanocząstki srebra o średnicy ok. 15 nm otoczone powłoką z tlenku krzemu o całkowitej średnicy 50 nm. Produkt charakteryzował się wysoką monodispersyjnością. Proces wymagał jednak stosowania kilku substancji stabilizujących i rozpuszczalników organicznych oraz występuje ryzyko ograniczenia przepływu ze względu na blokowanie się kapilary.

W opisie patentowym US 8415267 B2 przedstawiono metodę otrzymywania nanocząstek typu rdzeń-otoczka, zawierających w rdzeniu nanocząstki metaliczne i powłokę z tlenku metalu. Otrzymane nanocząstki różniły się rozmiarem cząstek od 10 do 200 nm i wykazywały wysoką aktywność katalityczną, zależną od składników budujących cząstki. W wyniku interakcji pomiędzy cząstkami metali znajdującymi się w rdzeniu a cząstkami tlenków metali, otrzymano produkt o wyższej aktywności katalitycznej w porównaniu do czystych tlenków metali.

Sposób otrzymywania nanomateriałów hybrydowych tlenek metalu-metal, zwłaszcza tlenek cynku, albo tlenek miedzi, z nanocząstkami srebra, albo nanocząstkami miedzi, w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, charakteryzuje się tym, że w strumień wodnego roztworu soli, będącej źródłem jonów metalu stanowiących prekursor tlenku, wprowadza się strumień wodnego roztworu związku strącającego jony metalu, przy czym stosunek natężenia przepływu strumienia roztworu soli metalu do natężenia przepływu strumienia roztworu związku strącającego wynosi od 1:0,1 do 1:8, po czym tak powstałą pierwszą mieszaninę, pozostającą w układzie przepływowym, poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego, przy czasie przybywania pierwszej mieszaniny w polu promienio-

wania mikrofalowego od 30 do 120 s oraz mocy promieniowania mikrofalowego od 100 do 600 W, a następnie w strumień tak powstałej pierwszej zawiesiny, pozostającej w układzie przepływowym, wprowadza się strumień drugiej mieszaniny, zawierającej wodny roztwór soli stanowiący źródło jonów metalu, będących prekursorem nanocząstek metalicznych oraz rozpuszczalny w wodzie związek o właściwościach redukujących i stabilizujących, przy czym stosunek natężenia przepływu strumienia pierwszej zawiesiny do natężenia przepływu strumienia drugiej mieszaniny, zawierającej sól stanowiącą źródło jonów metalu i związek o właściwościach redukujących i stabilizujących, wynosi od 1:0,1 do 1:8, po czym tak otrzymaną trzecią mieszaninę, pozostającą w układzie przepływowym, poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego, przy czasie przybywania trzeciej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego od 30 do 120 s oraz mocy promieniowania mikrofalowego od 100 do 600 W, a otrzymaną drugą zawiesinę ochładza się, oddziela fazę ciekłą od stałej, a następnie otrzymany osad przemywa się wodą i suszy.

Korzystnie jako źródła jonów metali, stanowiących prekursor tlenku miedzi(II), albo tlenku cynku, stosuje się octan miedzi(II), albo azotan(V) cynku.

Korzystnie, stosuje się wodny roztwór soli, w stężeniu od 1000 do 5000 mg/dm<sup>3</sup>, zawierający jony metalu będącego prekursorem tlenku metalu.

Korzystnie, jako roztwór związku strącającego stosuje się wodny roztwór wodorotlenku sodu, o stężeniu od 0,025 do 0,50 mol/dm<sup>3</sup>, albo wodny roztwór amoniaku, o stężeniu od 0,025 do 0,35 mol/dm<sup>3</sup>, albo wodny roztwór węglanu sodu, o stężeniu od 0,025 do 0,50 mol/dm<sup>3</sup>.

Korzystnie pH pierwszej mieszaniny wynosi od 7 do 11.

Korzystnie, jako źródło jonów srebra(I) stosuje się azotan(V) srebra(I), a jako źródło jonów miedzi(II) stosuje się siarczan(VI) miedzi(II).

Korzystnie, jako związek chemiczny o właściwościach redukujących i stabilizujących stosuje się kwas galusowy, albo kwas elagowy, albo kwas taninowy, albo kwas szikimowy, albo kwas kawowy, albo kwas wanilinowy, albo kwas kumarynowy, albo kwas ferulowy.

Korzystnie, stosuje się drugą mieszaninę, zawierającą sole będące prekursorem jonów metali, o stężeniu soli w mieszaninie od 50 do 1000 mg/dm<sup>3</sup> oraz związek o właściwościach redukująco-stabilizujących, o stężeniu związku w mieszaninie od 0,0005 do 0,25 mol/dm<sup>3</sup>.

Korzystnie, w drugiej mieszaninie stosunek molowy związku o właściwościach redukująco-stabilizujących do jonów srebra wynosi od 0,2:1 do 0,8:1, a do jonów miedzi od 1,2:1 do 1,8:1.

W przypadku otrzymywania sposobem według wynalazku nanomateriałów hybrydowych tlenek metalu-metal, przewiduje się przeprowadzenie następujących przykładowych etapów procesu:

**etap I:** (1) podawanie, za pomocą pomp, z zadaniem natężeniem przepływu, strumienia wodnego roztworu prekursora tlenku metalu oraz strumienia wodnego roztworu czynnika strącającego do reaktora mikrofalowego, (2) przepływ pierwszej 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) zawracanie z wylotu reaktora pierwszej zawiesiny nanocząstek tlenku metalu,

**etap II:** (4) podawanie, za pomocą pompy, z zadaniem natężeniem przepływu, drugiej wodnej mieszaniny, zawierającej roztwór prekursora jonów metalu z roztworem związku o właściwościach redukująco-stabilizujących do reaktora, (5) przepływ mieszaniny trzeciej, zawierającej zawiesinę pierwszą nanocząstek tlenku metalu oraz mieszaninę drugą przez reaktor mikrofalowy, wewnątrz którego przebiega redukcja chemiczna jonów metalu tworzących powłokę na powierzchni nanocząstek tlenku metalu stanowiących rdzeń, (6) odbieranie u wylotu reaktora zawiesiny nanocząstek tlenek metalu-metal, (7) ochładzanie i oddzielanie fazy stałej od ciekłej, (8) przemywanie wodą oddzielonej fazy stałej i suszenie nanocząstek tlenek metalu-metal dla otrzymania gotowego produktu w postaci proszku.

W wyniku zastosowania energii mikrofalowej możliwe jest prowadzenie procesu ciągłego, o krótkim czasie przebywania mieszaniny w reaktorze. Możliwość regulacji warunków prowadzenia procesu pozwala na otrzymywanie nanocząstek o określonych wymiarach oraz określonym stosunku masowym nanocząstek tlenku metalu do nanocząstek metalu. Wybór podanych związków o właściwościach redukująco-stabilizujących pozwala ograniczyć stosowanie dodatkowych reagentów w procesie co umożliwia otrzymanie produktu o pożądanym parametrach. Zaletą przy otrzymywaniu tlenków metali w procesie przepływowym w polu promieniowania mikrofalowego jest możliwość dostarczania dużej ilości energii w krótkim czasie. Powoduje to dodatkowe obniżenie zużycia energii przez instalację w przeliczeniu na jednostkową masę produktu. Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady.

#### Przykład 1

W pierwszym etapie procesu, do reaktora mikrofalowego podawano strumień wodnego roztworu azotanu(V) cynku, o stężeniu  $0,0615 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem przepływu roztworu  $1,080 \text{ dm}^3/\text{h}$  oraz wodny roztwór węglańcu sodu, o stężeniu  $0,20 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem  $0,580 \text{ dm}^3/\text{h}$ . pH tak powstałej pierwszej mieszaniny wynosiło 9. Moc mikrofal ustawiono na 450 W. Czas przebywania pierwszej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił 45 s. Na wylocie z reaktora, do strumienia powstałej pierwszej zawiesiny, zawierającej nanocząstki tlenku cynku, podawano za pomocą pompy strumień drugiej mieszaniny, zawierającej siarczan(VI) miedzi(II), o stężeniu  $0,0475 \text{ mol/dm}^3$ , z kwasem kumarynowym, o stężeniu  $0,0710 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem przepływu tej drugiej mieszaniny  $0,440 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Nowo otrzymaną trzecią mieszaninę w całości zawrócono do reaktora mikrofalowego w celu przeprowadzenia drugiego etapu procesu. Czas przebywania mieszaniny trzeciej w polu promieniowania mikrofalowego w drugim etapie wynosił 35 s. Moc mikrofal ustawiono na 450 W. W wyniku ogrzewania promieniowaniem mikrofalowym otrzymano drugą zawiesinę, którą ochłodzono. Otrzymana druga zawiesina zawierała nanocząstki tlenku cynku otoczone nanocząstkami miedzi, o stężeniu  $3000 \text{ mg/dm}^3$ , w których stosunek masowy miedzi do tlenku cynku wynosił 0,2, charakteryzujące się średnim rozmiarem krystalitów ok. 28 nm. Drugą zawiesinę przefiltrowano, a osad przepłukano wodą i wysuszono, otrzymując finalny produkt w postaci proszku nanocząstek tlenku cynku otoczonych nanocząstkami miedzi.

#### Przykład 2

W pierwszym etapie procesu, do reaktora mikrofalowego podawano strumień wodnego roztworu octanu miedzi(II), o stężeniu  $0,050 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem przepływu roztworu  $1,080 \text{ dm}^3/\text{h}$  oraz wodny roztwór wodorotlenku sodu, o stężeniu  $0,25 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem  $0,580 \text{ dm}^3/\text{h}$ . pH tak powstałej pierwszej mieszaniny wynosiło 11. Moc mikrofal ustawiono na 300 W. Czas przebywania pierwszej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił 45 s. Na wylocie z reaktora, do strumienia powstałej pierwszej zawiesiny, zawierającej nanocząstki tlenku miedzi(II), podawano za pomocą pompy strumień drugiej mieszaniny, zawierającej azotan(V) srebra, o stężeniu  $0,0185 \text{ mol/dm}^3$ , z kwasem taninowym, o stężeniu  $0,0280 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem przepływu tej drugiej mieszaniny  $0,440 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Nowo otrzymaną trzecią mieszaninę w całości zawrócono do reaktora mikrofalowego w celu przeprowadzenia drugiego etapu procesu. Czas przebywania trzeciej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił w drugim etapie 35 s. Moc mikrofal ustawiono na 300 W. W wyniku ogrzewania promieniowaniem mikrofalowym otrzymano drugą zawiesinę, którą ochłodzono. Otrzymana druga zawiesina zawierała nanocząstki tlenku miedzi(II) otoczone nanocząstkami srebra, o stężeniu  $2800 \text{ mg/dm}^3$ , w których stosunek masowy srebra do tlenku miedzi(II) wynosił 0,12, charakteryzujące się średnim rozmiarem krystalitów ok. 15 nm. Drugą zawiesinę przefiltrowano, a osad przepłukano wodą i wysuszono, otrzymując finalny produkt w postaci proszku nanocząstek tlenku miedzi(II) otoczonych nanocząstkami srebra.

#### Przykład 3

W pierwszym etapie procesu, do reaktora mikrofalowego podawano strumień wodnego roztworu azotanu(V) cynku, o stężeniu  $0,0308 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem przepływu roztworu  $1,080 \text{ dm}^3/\text{h}$  oraz wodny roztwór wodorotlenku sodu, o stężeniu  $0,20 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem  $0,580 \text{ dm}^3/\text{h}$ . pH tak powstałej pierwszej mieszaniny wynosiło 8. Moc mikrofal ustawiono na 450 W. Czas przebywania mieszaniny pierwszej w polu promieniowania mikrofalowego wynosił 45 s. Na wylocie z reaktora, do strumienia powstałej pierwszej zawiesiny, zawierającej nanocząstki tlenku cynku, podawano za pomocą pompy strumień drugiej mieszaniny, zawierającej roztwór azotanu(V) srebra, o stężeniu  $0,0185 \text{ mol/dm}^3$ , z kwasem kumarynowym, o stężeniu  $0,0280 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem przepływu tej drugiej mieszaniny  $0,440 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Nowo otrzymaną trzecią mieszaninę w całości zawrócono do reaktora mikrofalowego w celu przeprowadzenia drugiego etapu procesu. Czas przebywania trzeciej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego w drugim etapie wynosił 35 s. Moc mikrofal ustawiono na 450 W. W wyniku ogrzewania promieniowaniem mikrofalowym otrzymano drugą zawiesinę, którą ochłodzono. Otrzymana druga zawiesina zawierała nanocząstki tlenku cynku otoczone nanocząstkami srebra, o stężeniu  $1800 \text{ mg/dm}^3$ , w których stosunek masowy srebra do tlenku cynku wynosił 0,2, charakteryzujące się średnim rozmiarem krystalitów ok. 12 nm. Drugą zawiesinę przefiltrowano, a osad przepłukano wodą i wysuszono, otrzymując finalny produkt w postaci proszku nanocząstek tlenku cynku otoczonych nanocząstkami srebra.

#### Przykład 4

W pierwszym etapie procesu, do reaktora mikrofalowego podawano strumień wodnego roztworu, octanu miedzi(II), o stężeniu  $0,090 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem przepływu roztworu  $1,080 \text{ dm}^3/\text{h}$  oraz wodny

roztwór wodorotlenku sodu, o stężeniu  $0,25 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem  $0,580 \text{ dm}^3/\text{h}$ . pH tak powstałej mieszaniny pierwszej wynosiło 10. Moc mikrofal ustawiono na 600 W. Czas przebywania pierwszej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił 45 s. Na wylocie z reaktora, do strumienia powstałej pierwszej zawiesiny, zawierającej nanocząstki tlenku miedzi(II), podawano za pomocą pompy strumień drugiej mieszaniny, zawierającej azotan(V) srebra, o stężeniu  $0,0308 \text{ mol/dm}^3$ , z kwasem szikimowym, o stężeniu  $0,0467 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem przepływu tej drugiej mieszaniny  $0,440 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Nowo otrzymaną trzecią mieszaninę w całości zawrócono do reaktora mikrofalowego w celu przeprowadzenia drugiego etapu procesu. Czas przebywania trzeciej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił w drugim etapie 35 s. Moc mikrofal ustawiono na 600 W. W wyniku ogrzewania promieniowaniem mikrofalowym otrzymano drugą zawiesinę, którą ochłodzono. Otrzymana druga zawiesina zawierała nanocząstki tlenku miedzi(II) otoczone nanocząstkami srebra, o stężeniu  $5000 \text{ mg/dm}^3$ , w których stosunek masowy srebra do tlenku miedzi(II) wynosił 0,11, charakteryzujące się średnim rozmiarem kryształików ok. 50 nm. Drugą zawiesinę przefiltrowano, a osad przepłukano wodą i wysuszono, otrzymując finalny produkt w postaci proszku nanocząstek tlenku miedzi(II) otoczonych nanocząstkami srebra.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nanomateriałów hybrydowych tlenek-metal, zwłaszcza tlenku cynku, albo tlenku miedzi(II), z nanocząstkami srebra, albo nanocząstkami miedzi, w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, **znamienny tym**, że w strumień wodnego roztworu soli, o stężeniu od 1000 do  $5000 \text{ mg/dm}^3$ , będącej źródłem jonów cynku, albo jonów miedzi(II), wprowadza się strumień wodnego roztworu związku strącającego jony metalu, w postaci roztworu wybranego spośród: 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 soli metalu do natężenia przepływu strumienia roztworu związku strącającego wynosi od 1:0,1 do 1:8, a pH pierwszej mieszaniny reakcyjnej, powstałej po zmieszaniu tych roztworów wynosi od 7 do 11, po czym pierwszą mieszaninę, pozostającą w układzie przepływowym, poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego o mocy od 100 do 600 W, przy czasie przebywania pierwszej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynoszącym od 30 do 120 s, następnie do tak powstałej pierwszej zawiesiny, pozostającej w układzie przepływowym, podaje się strumień drugiej mieszaniny, zawierający wodny roztwór soli będącej źródłem jonów srebra, albo źródłem jonów miedzi(II), o stężeniu od 50 do  $1000 \text{ mg/dm}^3$  w drugiej mieszaninie, oraz rozpuszczalny w wodzie związek o właściwościach redukująco-stabilizujących, o stężeniu od 0,0005 do  $0,25 \text{ mol/dm}^3$  w drugiej mieszaninie, przy czym stosunek natężenia przepływu strumienia pierwszej zawiesiny do natężenia przepływu strumienia drugiej mieszaniny, zawierającej sole srebra, albo miedzi, oraz związek o właściwościach redukująco-stabilizujących, wynosi od 1:0,1 do 1:8, po czym tak powstałą trzecią mieszaninę, pozostającą w układzie przepływowym, poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego przy mocy mikrofal o mocy do 100 do 600 W, przy czasie przebywania trzeciej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego od 30 do 120 s, po czym tak powstałą drugą zawiesinę ochładza się, oddziela fazę ciekłą od stałej, a otrzymany osad przemywa wodą i suszy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako źródło prekursorów tlenków metali stosuje się azotan(V) cynku, albo octan miedzi(II),
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako źródło jonów srebra stosuje się azotan(V) srebra, a jako źródło jonów miedzi stosuje się siarczan(VI) miedzi(II).
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek chemiczny o właściwościach redukujących i stabilizujących stosuje się kwas galusowy, albo kwas elagowy, albo kwas taninowy, albo kwas szikimowy, albo kwas kawowy, albo kwas wanilinowy, albo kwas kumarynowy, albo kwas ferulowy.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugiej mieszaninie stosunek molowy związku o właściwościach redukująco-stabilizujących do jonów srebra wynosi od 0,2:1 do 0,8:1, a do jonów miedzi od 1,2:1 do 1,8:1.