

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243015 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **431870**

(22) Data zgłoszenia: **2019.11.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.05.31 BUP 11/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.06.05 WUP 23/2023**

(51) MKP:

B82Y 30/00 (2011.01)

C22B 19/34 (2006.01)

A61K 33/30 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ
– KRAKOWSKI INSTYTUT TECHNOLOGICZNY,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KRZYSZTOF WOJCIECHOWSKI,
Więckowice, PL
ARTUR KOSONOWSKI, Bielsko-Biała, PL
ANITA SŁYŚ, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

Marta Bartula-Toch, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania związków z grupy Cu-Sb-S o strukturze tetraedrytu

PL 243015 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania związków z grupy Cu-Sb-S o strukturze tetraedrytu, potencjalnie przeznaczonych do wykorzystania jako materiały termoelektryczne lub fotowoltaiczne.

Związki z grupy Cu-Sb-S o strukturze tetraedrytu należą do grupy materiałów półprzewodnikowych, które ze względu na małą szerokość przerwy wzbronionej oraz korzystne właściwości elektronowe i cieplne mogą znaleźć zastosowanie jako nowe materiały termoelektryczne lub fotowoltaiczne. Tetraedryt ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) posiada złożoną sieć krystaliczną z dużą liczbą atomów w komórce elementarnej. Te cechy strukturalne przekładają się na niskie przewodnictwo cieplne. Natomiast szczególna struktura elektronowa (półprzewodnik wąskopasmowy oraz poziom Fermiego zależny od stopnia zdefektowania w podsieci Cu) pozwala na uzyskanie jednocześnie wysokiego przewodnictwa elektrycznego i dużego współczynnika Seebecka. W efekcie materiał o kontrolowanej koncentracji defektów wykazuje się wysokim współczynnikiem efektywności termoelektrycznej ZT w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 400°C i może być potencjalnie zastosowany w zastępstwie drogich i toksycznych materiałów na bazie tellurków Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 oraz PbTe . Związek ten występuje naturalnie, jako minerał a jego wytwarzanie jest relatywnie tanie, co dodatkowo zwiększa potencjał jego zastosowania.

Metody otrzymywania syntetycznych odpowiedników tego związku i ich modyfikacji omówione są przykładowo w publikacji:

– Chetty R, Bali A, Mallik RC (2015) Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. *J Mater Chem C*. doi: 10.1039/c5tc02537k.

Najczęściej stosowaną metodą wytwarzania związków o strukturze tetraedrytu jest synteza wysokotemperaturowa polegająca na bezpośrednim topieniu pierwiastków zamkniętych pod próżnią w ampule kwarcowej. Synteza odbywa się w temperaturze $600\text{--}700^\circ\text{C}$, po czym otrzymany materiał jest kruszony, formowany na pastylki, zamykany ponownie w próżni w ampule i następnie wygrzewany w temperaturze ok. 500°C przez okres od kilku dni do kilku tygodni.

Przykład odmiany opisanej wyżej metody ujawniony jest w opisie zgłoszenia patentowego:

– US 20170331023 Morelli *et al.*

Koleją metodą spotykaną w literaturze jest tak zwane stopowanie mechaniczne (ang. *mechanical alloying*) z użyciem wysokoenergetycznego młyna kulowego. Poprzez zmieszanie pierwiastków o wysokiej czystości (Cu, Sb i S) w odpowiednich ilościach razem z naturalnie występującym tetraedrytem opisana metoda prowadzi do otrzymania pożądanej fazy $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Metoda ta opisana jest w publikacji:

– Lu X, Morelli DT (2013) Natural mineral tetrahedrite as a direct source of thermoelectric materials. 5762–5766. doi: 10.1039/c3cp50920f.

Podejmowano także próby otrzymania materiałów o strukturze tetraedrytu na drodze solwotermalnej syntezy chemicznej, która umożliwia o wiele szybsze otrzymanie oczekiwanego produktu w znacznie niższej temperaturze, nieprzekraczającej 200°C . Ten typ syntezy najczęściej wymaga wielu różnych i kosztownych odczynników chemicznych a cały proces otrzymywania materiału składa się z kilku etapów. Takie metody wymagają wcześniejszego przygotowania prekursorów siarki, miedzi oraz antymonu w ramach odrębnych syntez pomocniczych. Syntezy solwotermalne opisane w literaturze można podzielić na przeprowadzane w szklanych reaktorach, pod ciśnieniem atmosferycznym, najczęściej z użyciem chłodziw zwrotnych oraz na przeprowadzane w szczelnie zamkniętych autoklawach wysokociśnieniowych, gdzie reakcje chemiczne prowadzone są przy podwyższonym ciśnieniu rzędu kilkudziesięciu barów.

Wskazany wyżej pierwszy rodzaj syntez solwotermalnych przedstawiony jest w poniższych publikacjach:

- Embden J Van, Latham K, Tachibana Y (2013) Near-Infrared Absorbing $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and Cu_3SbS_4 Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemistry. *J Am Chem Soc*
- Liang Q, Huang K, Ren X, Zhang W, Xie R, Feng S (2016) Synthesis of Cu – Sb – S nanocrystals: insight into the mechanism of composition and crystal phase. *CrystEngComm* 32–34. doi: 10.1039/C6CE00474A
- Ramasamy K, Sims H, Butler WH, Gupta A (2014) Selective Nanocrystal Synthesis and Calculated Electronic Structure of All Four Phases of Copper – Antimony – Sulfide.

Przykładem syntezy przeprowadzonej w autoklawie może być proces, w którym prekursorami były chlorki miedzi i antymonu oraz tiomocznik. Reagenty umieszczono w szczelnym autoklawie w etanolu jako rozpuszczalniku na czas 14–20 godzin w temperaturze 150–200°C.

Opis takiej syntezy zawiera publikacja:

- An C, Jin Y, Qian Y (2003) Selective synthesis and characterization of famatinite nanofibers and tetrahedrite nanoflakes. 301–303 . doi: 10.1039/b210703a.

Celem wynalazku jest wprowadzenie możliwości otrzymywania związków z grupy Cu-Sb-S o strukturze tetraedrytu w wyniku jednoetapowego procesu solwotermalnego, przy użyciu ciśnień zbliżonych do ciśnienia atmosferycznego oraz relatywnie niskiej temperatury.

Rozwiązanie według wynalazku oparte jest na metodzie solwotermalnej. Istota rozwiązania według wynalazku polega na tym, że do reaktora z płaszczem wodnym i mieszalnikiem zawierającego piperazynę lub jej pochodne wprowadza się pierwiastkowe reagenty: miedź Cu, antymon Sb i siarkę S w ilości 0,763 g Cu, 0,487 g Sb i 0,417 S na każde 10 g piperazyny lub jej pochodnych i prowadzi się syntezę jednoetapowo w temperaturze od 50 do 300°C w czasie nie krótszym niż 6 godzin w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Podczas reakcji syntezy odparowaną piperazynę lub jej pochodne po schłodzeniu zawraca się do reaktora, natomiast po zakończonej syntezie uzyskany produkt odfiltruje się od rozpuszczalnika i przepłukuje kilkakrotnie na przemian wodą i etanolem, a odsączony produkt w formie proszku suszy się w powietrzu lub pod próżnią w temperaturze od 50 do 100°C.

Korzystnie jako rozpuszczalnik i reagent wprowadza się pochodne piperazyny wybrane z grupy obejmującej 1-(2-aminoetylo)piperazynę, fenylpiperazynę, benzylpiperazynę, dimetylfenylpiperazynę, metylbenzyl piperazynę lub ich mieszaniny.

Korzystnie pierwiastkowe reagenty mają postać proszków o rozmiarach ziaren nie większych niż 100 µm.

Roztwór piperazyny lub jej pochodnych pełni rolę jednocześnie rozpuszczalnika i reagenta, który wchodzi w reakcję z pierwiastkami metali umożliwiając ich łączenie w większe i bardziej złożone związki kompleksowe. Możliwe jest to dzięki obecności wolnych par elektronowych przy atomach azotu w pierścieniu piperazynowym, które pozwalają na utworzenie wiązań koordynacyjnych z atomami metali takimi jak miedź czy antymon. W przypadku syntezy tetraedrytu siarkowego, siarka w podwyższonej temperaturze (>160°C) tworzy długie łańcuchy zakończone reaktywnymi wolnymi rodnikami. Skompleksowane jony miedzi wchodzi w reakcję z rodnikami siarki tworząc siarczki miedzi (Cu_xS), które z kolei reagują ze skompleksowanymi jonami antymonu tworząc siarczki miedzi antymonu o strukturze tetraedrytu:

- a) Cu₁₂Sb₄S₁₃ – oznaczany dalej jako TE-1
- b) Cu_{10.02}Sb₄S_{12.88} – oznaczany dalej jako TE-2

Zastosowanie tej metody będzie mniej energochłonne w stosunku do znanych metod. Dodatkową korzyścią jest również użycie w procesie syntezy składników w formie pierwiastkowej z pominięciem konieczności stosowania prekursorów. Oba czynniki sprawiają, że metoda jest mniej kosztowna od wymienionych metod.

Produkty o strukturze tetraedrytu otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się wymaganym składem chemicznym, stanowiąc potencjalny zamiennik dotychczas stosowanych toksycznych materiałów termoelektrycznych i fotowoltaicznych na bazie tellurków.

Przykład I

Schemat reakcji syntezy przedstawiony jest na fig. 1.

Sposób otrzymywania tetraedrytu według wynalazku pozwala na syntezę już przy ciśnieniu atmosferycznym. Synteza może być przeprowadzona w pobliżu temperatury wrzenia piperazyny lub jej pochodnej w niskociśnieniowym reaktorze wyposażonym w chłodnicę zwrotną.

Przykład II

Fig. 2 przedstawia schemat aparatury do syntezy materiałów tetraedrytowych. Reagenty (pierwiastkowa siarka, antymon, miedź) w postaci proszków wprowadzane są przez system podajników 1 do reaktora 2. W reaktorze znajduje się rozpuszczalnik (przykładowo 1-(2-aminoetylo)piperazyna). W przypadku tego rozpuszczalnika synteza prowadzona jest w zakresie temperatur 50°C – 220°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Odparowany czynnik roboczy (przykładowo 1-(2-aminoetylo)piperazyna) kondensowany jest w chłodnicy zwrotnej 3 i zawracany do reaktora 2. Po zakończonej syntezie produkt jest odfiltrowywany w kolumnie filtracyjnej 4 od rozpuszczalnika i przepłukiwany kilkakrotnie na przemian wodą i etanolem. Odsączony produkt w formie proszku jest następnie suszony w suszarce 5 w powietrzu (lub pod próżnią) w zakresie temperatur 50–100°C przez okres kilku do kilkunastu godzin.

Przykład III

Pierwiastkowe reagenty:

miedź w ilości	0,763 g
antymon w ilości	0,487 g
siarka w ilości	0,417 g

wprowadza się do reaktora z płaszczem grzewczym i mieszalnikiem, w którym znajduje się piperazyna oraz jej pochodne w ilości 10 g.

Pierwiastkowe reagenty mają postać proszków o rozmiarach ziaren poniżej 100 μm .

Syntezę prowadzi się w temperaturze 140°C w czasie 6 godzin pod ciśnieniem atmosferycznym. Podczas reakcji odparowany czynnik roboczy – piperazyna lub jej pochodne, po schłodzeniu zawraca się do reaktora.

Po zakończonej syntezie produkt odfiltrowuje się od rozpuszczalnika na lejku Buhlera i przepłukuje się kilkukrotnie na przemian wodą i etanolem. Odsączony produkt w formie proszku następnie suszy się w powietrzu lub pod próżnią w zakresie temperatur 50–100°C przez okres 3 godzin.

Przykład IV

Pierwiastkowe reagenty:

miedź w ilości	3,815 g
antymon w ilości	2,435 g
siarka w ilości	2,085 g

wprowadza się do reaktora z płaszczem grzewczym i mieszalnikiem, w którym znajduje się 1-(2-aminoetylo)piperazyna lub jej pochodne w ilości 50 g.

Pierwiastkowe reagenty mają korzystnie postać proszków o rozmiarach ziaren poniżej 100 μm .

Syntezę prowadzi się w temperaturze 200°C w czasie 4 dni pod ciśnieniem atmosferycznym. Podczas reakcji odparowany czynnik roboczy – 1-(2-aminoetylo)piperazyna lub jej pochodne, po schłodzeniu zawraca się do reaktora.

Po zakończonej syntezie produkt odfiltrowuje się od rozpuszczalnika i przepłukuje się kilkukrotnie na przemian wodą i etanolem. Odsączony produkt w formie proszku następnie suszy się w powietrzu lub pod próżnią w zakresie temperatur 50–120°C przez czas 10 godzin.

Otrzymany produkt przedstawiony jest na zdjęciu (SEM) – fig. 3.

Produkt otrzymany w wyniku przedstawionego powyżej w przykładzie procesu poddano badaniom składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD otrzymując następujący wynik (procent wagowy):

TE-1 60%, TE-2 15%, Cu_2S 14%, Cu_{18}S 8%, CuS 3%

Fig. 3 i 4 stanowią mikroskopowe obrazy struktury otrzymanego związku w różnych powiększeniach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania związków z grupy Cu-Sb-S o strukturze tetraedrytu metodą solwotermalną, **znamienny tym**, że do reaktora z płaszczem wodnym i mieszalnikiem zawierającego piperazynę lub jej pochodne wprowadza się pierwiastkowe reagenty miedź Cu, antymon Sb i siarkę S w ilości 0,763 g Cu, 0,487 g Sb i 0,417 S na każde 10 g piperazyny lub jej pochodnych i prowadzi się syntezę jednoetapowo w temperaturze od 50 do 300°C w czasie nie krótszym niż 6 godzin w warunkach ciśnienia atmosferycznego, przy czym podczas reakcji syntezy odparowaną piperazynę lub jej pochodne po schłodzeniu zawraca się do reaktora, natomiast po zakończonej syntezie uzyskany produkt odfiltrowuje się od rozpuszczalnika i przepłukuje kilkukrotnie na przemian wodą i etanolem, a odsączony produkt w formie proszku suszy się w powietrzu lub pod próżnią w temperaturze od 50 do 100°C.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik i reagent wprowadza się pochodne piperazyny wybrane z grupy obejmującej 1-(2-aminoetylo)piperazynę, fenylpiperazynę, benzylpiperazynę, dimetylfenylpiperazynę, metylbenzyl piperazynę lub ich mieszaniny.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że pierwiastkowe reagenty mają postać proszków o rozmiarach ziaren nie większych niż 100 μm .

Rysunki

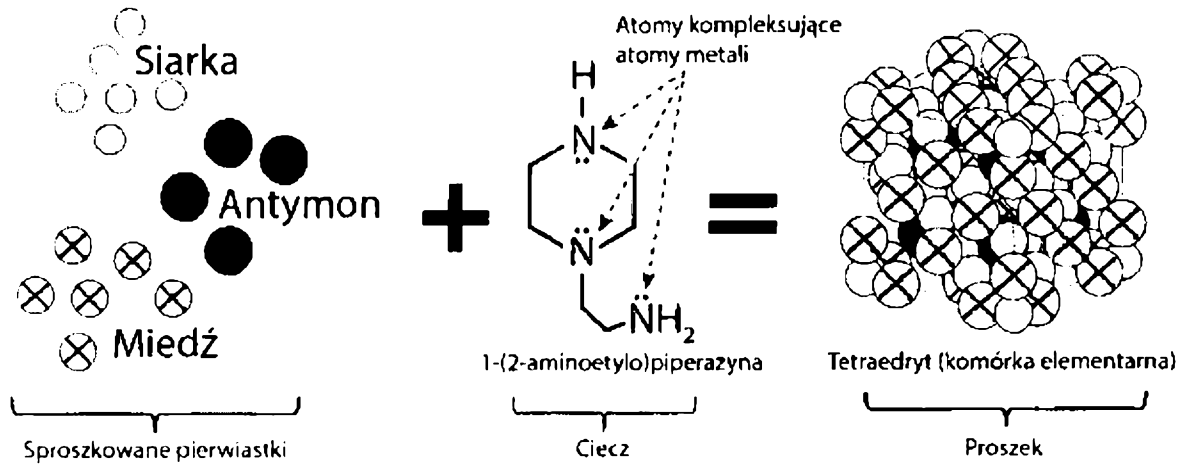


fig. 1

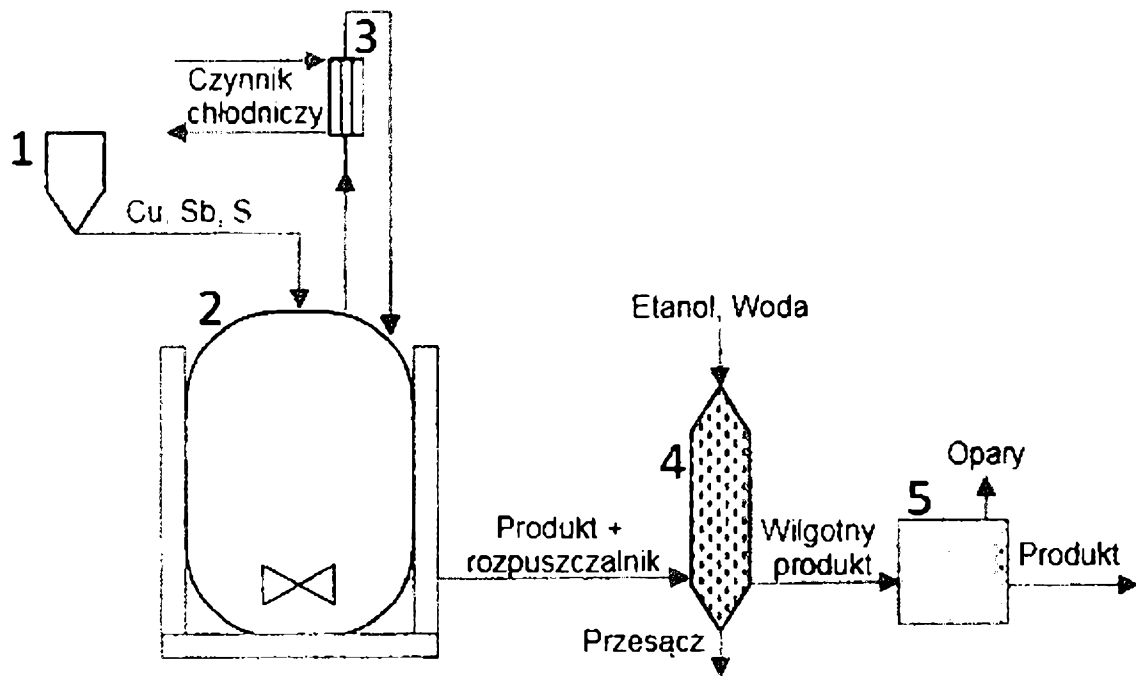


fig. 2



fig. 3



fig. 4