

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238580**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429774**

(51) Int.Cl.

C01G 9/00 (2006.01)

C01G 19/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(22) Data zgłoszenia: **05.05.2019**

(54)

Sposób otrzymywania cynianu(IV) cynku

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

16.11.2020 BUP 24/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

06.09.2021 WUP 23/21

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ POLSKIEJ
AKADEMII NAUK, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WOJCIECH MARYNOWSKI, Warszawa, PL
JANUSZ LEWIŃSKI, Józefów, PL**

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Krystian Żygadło

PL 238580 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania domieszkowanego jonami litu cynianu(IV) cynku, zwłaszcza nanometrycznego i mikrometrycznego, materiału półprzewodnikowego do produkcji warstw przewodzących elektrony w ogniwach fotowoltaicznych. Cynian(IV) cynku według niniejszego wynalazku stanowi domieszkowany jonami litu mieszany tlenek cynkowo-cynowy Zn_2SnO_4 . Niniejszy wynalazek ujawnia zależność wielkości syntezowanych ziaren cynianu(IV) cynku od czasu i temperatury procesu kalcynacji, a także od czasu obróbki mechanicznej w trakcie przykładania odpowiedniej siły podczas tej obróbki.

Cynian(IV) cynku krystalizuje jako odwrócony spinel w grupie przestrzennej Fd 3m o wzorze A_2BO_4 , gdzie A = Zn, B = Sn. Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne znajduje on zastosowanie w sensoryce gazów, fotokatalizie, optoelektronice oraz jako materiał przewodzący elektrony w ogniwach fotowoltaicznych. Cynian(IV) cynku zalicza się do półprzewodników typu „n” o szerokości przerwy energetycznej zawierającej się w przedziale od 3,4 do 4,2 eV. Wartość przerwy energetycznej zależy od metody syntezy, która wpływa bezpośrednio na wielkość kryształitów i defekty struktury krystalicznej. Odpowiednia wielkość kryształitów wymagana jest podczas przygotowywania warstw przewodzących elektrony.

Znanych jest kilka metod syntezy cynianu(IV) cynku. Zalicza się do nich metody solwotermalną/hydrotermalną, ewaporacji termicznej, zol-żel, wysokotemperaturowej kalcynacji, czy ucierania mechanicznego. Obecnie najczęściej wykorzystywaną jest metoda solwotermalna, polegająca na prowadzeniu reakcji w podwyższonym ciśnieniu oraz wysokich temperaturach, przekraczających temperatury wrzenia użytych do reakcji rozpuszczalników. Zastosowanie metody tego typu pozwala na uzyskanie pożądanej morfologii i odpowiedniego rozmiaru cząsteczek o wysokim stopniu krystaliczności, która niezbędna jest do poprawnej charakteryzacji materiału metodami dyfrakcyjnymi. Inną często wykorzystywaną strategią się wysokotemperaturowa kalcynacja, pozwalająca na uzyskanie materiału o wysokiej krystaliczności i czystości. Ze względu na potrzebę użycia temperatury powyżej 1100°C jej rozwój został zaniedbany, niemniej jednak na jej temat ciągle ukazują się nowe artykuły naukowe.

Połączenie metody wysokotemperaturowej kalcynacji, mechanicznej aktywacji prekursora oraz użycia dodatków stopowych pozwala na drastyczne obniżenie temperatury oraz czasu wytwarzania tego materiału.

Użycie metody wysokotemperaturowej kalcynacji w połączeniu z mechaniczną aktywacją prekursora zostało opisane w komunikacie na łamach Journal of Materials Science Letters w 1990 roku (wolumin 9, strony 776–778) autorstwa T. Hashemi, H. M. Al-Allak, J. Illingsworth, A. W. Brinkman, J. Woods'a. Metoda ta oparta była o długotrwałą (24 godziny) mechaniczną aktywację tlenków cyny(IV) i cynku w stosunku stechiometrycznym 1:2, suszenie prekursora przez 3 godziny w temperaturze 600°C, pastylkowanie i kalcynację w zakresie temperatur od 1000 do 1280°C w czasie 12 godzin. Metoda ta pozwoliła na otrzymanie czystego materiału w temperaturze 1280°C. Do aktywacji prekursora nieorganicznego użyto młyna kulowego.

Metoda aktywacji mechanicznej prekursora nieorganicznego rozwinięta została w 2001 roku przez grupę Risticia, a postępy opublikowane w Journal of the European Ceramic Society (wolumin 21, strony 2071–2074) autorstwa N. Nikolicia, T. Srećkovicia i M.M. Risticia. W pracy tej wykazano, że zastosowanie mechanicznej aktywacji prekursorów nieorganicznych wpływa na obniżenie temperatury kalcynacji. Masa reakcyjna składała się z tlenku cyny(IV) oraz tlenku cynku w stosunku stechiometrycznym 2:1, a mechaniczną aktywację prowadzono w młynie wibracyjnym (KHD Humboldt Wedag AG, MH954/3). Porównano produkt końcowy otrzymany podczas kalcynacji w czasie 2 godzin w temperaturze 1200°C w uzależnieniu od czasu mechanicznej aktywacji prowadzonej przez 0, 10 oraz 160 minut. Wykazano, że czas mechanicznej aktywacji wynoszący 10 minut spowodował otrzymanie czystego cynianu(IV) cynku, zaś po 160 minutach materiał końcowy był zanieczyszczony tlenkami cyny(IV) i cynku. Przeprowadzono również pomiary dylatometryczne mające na celu udowodnienie wpływu czasu mechanicznej aktywacji na temperaturę kalcynacji. Prekursory aktywowano mechanicznie w czasie 0, 10, 40, 80, 160 minut, a analiza wyników badań dylatometrycznych pozwoliła na ustalenie minimalnych wartości temperatury kalcynacji, kolejno 1085°C, 975°C, 945°C, 900°C i 845°C. Dylatometria pozwoliła określić, że możliwe jest obniżenie temperatury kalcynacji.

Obecny stan wiedzy na temat litowych dodatków stopowych w syntezie cynianu(IV) cynku jest znikomy. Działalność grup badawczych skupiona jest na zmianie właściwości fizycznych cynianu(IV) cynku domieszkowanych różnymi substancjami nieorganicznymi. Istnieją jednak analogiczne układy

mieszanych tlenków, przy syntezie których wykazano, że domieszka jonów litu efektywnie zmniejsza temperaturę potrzebną do uzyskania pożądanych produktów. W pracy autorstwa S. M. Jamil, M. H. Dzarfan Othman, M. A. Rahman, J. Jaafar, A. F. Ismail i M. A. Mohameda opublikowanej w 2015 roku na łamach Royal Society of Chemistry Advances (wolumin 5, strony 58154 – 58162) postulowany jest mechanizm wyjaśniający obniżenie temperatury kalcynacji dla mieszanego tlenku gadolinowo-cerowego. Mechanizm obejmuje powstawanie roztworu stałego podczas procesu kalcynacji, adsorpcji tlenku litu na powierzchni ziaren powstającego tlenku gadolinowo-cerowego oraz ułatwienie procesu dyfuzji cząsteczek w masie reakcyjnej. Dla potwierdzenia postulowanego mechanizmu badacze przeprowadzili syntezę mieszanego tlenku gadolinowo-cerowego bez i z dodatkiem jonów litu, gdzie otrzymany materiał z domieszką jonów litu wymagał niższej temperatury kalcynacji. Analogiczne obserwacje ujęte zostały w treści niżej prezentowanej metody otrzymywania cynianu(IV) cynku.

Celem niniejszego wynalazku było opracowanie takiego sposobu wytwarzania cynianu(IV) cynku, który umożliwi znaczne obniżenie temperatury kalcynacji, skrócenie czasu syntezy, nie będzie wymagał użycia toksycznych rozpuszczalników organicznych, a otrzymany produkt będzie charakteryzował się wysokim stopniem czystości i określoną wielkością ziaren, którą otrzymuje się dzięki ścisłej zależności tej wielkości od temperatury kalcynacji i czasu prowadzenia syntezy.

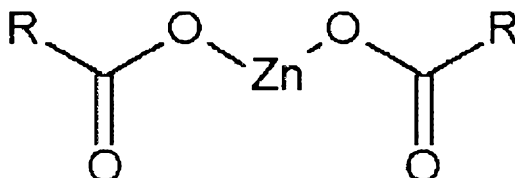
Cel ten uzyskano przez opracowanie sposobu otrzymywania cynianu(IV) cynku, który zdefiniowano w zastrzeżeniach patentowych.

A zatem przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania domieszkowanego jonami litu cynianu(IV) cynku o wzorze $\text{Li}_{4x}\text{Zn}_{2-2x}\text{SnO}_4$, w którym x zawiera się w przedziale od 0,005 do 0,04, charakteryzujący się tym, że zawiera etapy, w których:

- miesza się źródło jonów cynkowych, źródło jonów cynowych i źródło jonów litowych stosunku stechiometrycznym w przeliczeniu na poszczególne jony Li : Zn : Sn wynoszącym $4x : 2-2x : 1$,
- otrzymaną mieszaninę poddaje się mechanicznej aktywacji,
- zhomogenizowaną mieszaninę umieszcza się w piecu i prowadzi się izotermiczną kalcynację wysokotemperaturową w zakresie temperatur od 700 do 1200°C.

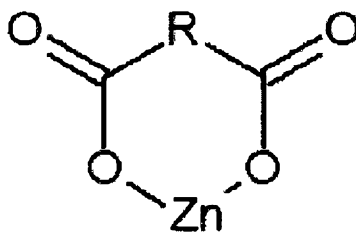
Korzystnie, jako źródła jonów cynkowych stosuje się:

- niskocząsteczkowe cynkowe sole karboksylanowe o budowie przedstawionej wzorem 5, w którym R oznacza atom H, C_1 - C_5 prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



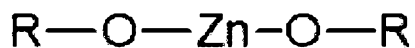
Wzór 5

- niskocząsteczkowe cynkowe sole dikarboksylanowe o budowie przedstawionej wzorem 6, w którym R nie występuje lub oznacza C_1 - C_4 prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



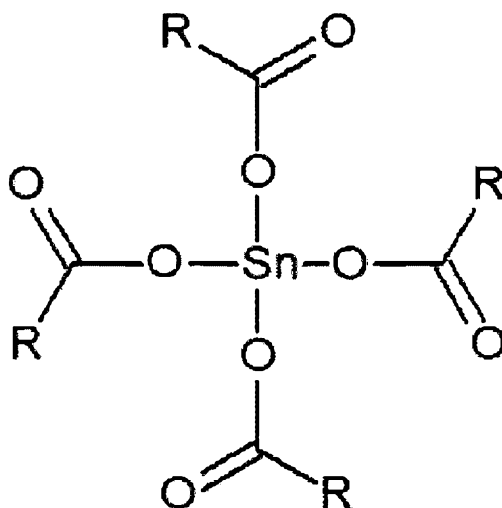
Wzór 6

- niskocząsteczkowe cynkowe alkoholany o budowie przedstawionej wzorem 7, w którym R oznacza C_1 - C_6 prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy.



Wzór 7

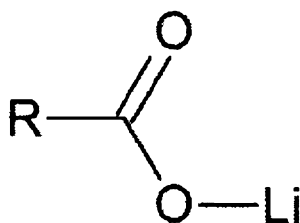
Korzystnie, jako źródło jonów cynowych stosuje się proste niskocząsteczkowe karboksylanowe sole cyny(IV) o budowie przedstawionej wzorem 8, w którym R oznacza C₁-C₆ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy



Wzór 8

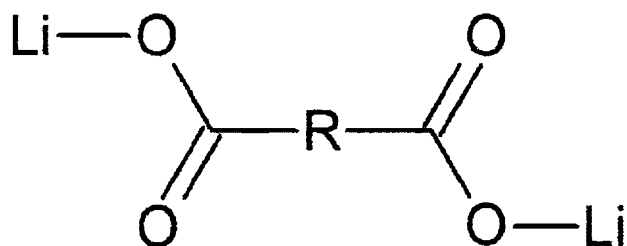
Korzystnie, jako źródło jonów litu stosuje się tlenek litu, wodorotlenek litu, proste sole nieorganiczne takie jak węglan litu, proste sole organiczne, takie jak cytrynian litu, acetyloacetonian litu, pirogronian litu i mleczan litu, a także

- niskocząsteczkowe litowe sole karboksylanowe o budowie przedstawionej wzorem 1, w którym R oznacza atom H, C₁-C₅ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



Wzór 1

- niskocząsteczkowe litowe sole dikarboksylanowe o budowie przedstawionej wzorem 2, w którym R nie występuje lub oznacza C₁-C₄ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



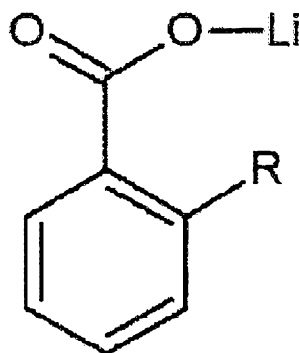
Wzór 2

- niskocząsteczkowe alkoholany litowe o budowie przedstawionej wzorem 3, w którym R oznacza C₁-C₆ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



Wzór 3

- niskocząsteczkowe aromatyczne sole litowe o budowie przedstawionej wzorem 4, w którym R oznacza atom H lub OH,



Wzór 4

oraz organiczne sole litowe o bardziej złożonej strukturze.

Korzystnie, mechaniczną aktywację substratów prowadzi się poprzez ich wstępne zmieszanie, a następnie mielenie.

Korzystnie, mielenie substratów prowadzi się wykorzystaniem urządzeń mielących, takich jak młyny kulowe, młyny miksujące, młyny planetarno-kulowe.

Korzystnie, mechaniczną aktywację prowadzi się przy prędkości obrotowej w zakresie od 400 do 1500 obrotów na minutę, korzystnie w zakresie od 450 do 700 obrotów na minutę, korzystnie w młynie planetarno-kulowym.

Korzystnie, mechaniczną aktywację prowadzi się w zakresie czasu od 10 do 120 minut, korzystnie od 15 do 30 minut.

Korzystnie, izotermiczną kalcynację wysokotemperaturową prowadzi się w piecu, takim jak piec muflowy, rurowy, cylindryczny.

Korzystnie, izotermiczną kalcynację wysokotemperaturową prowadzi się w zakresie temperatur od 850 do 900°C.

Korzystnie, kalcynację wysokotemperaturową prowadzi się w zakresie czasu od 45 do 240 minut, korzystnie w zakresie czasu od 70 do 100 minut.

Korzystnie, piec ogrzewa się z szybkością od 15 do 25°C/min.

Korzystnie, piec ogrzewa się nieizotermicznie z szybkością 20°C/min.

Korzystnie, po zakończeniu procesu kalcynacji wysokotemperaturowej, przed wyjęciem otrzymanego domieszkowanego jonami litu cynianu(IV) cynku piec pozostawia się do ochłodzenia do temperatury pokojowej.

Korzystnie, otrzymane mikrometryczne krystality domieszkowanego jonami litu cynianu(IV) cynku poddaje się następnie obróbce mechanicznej, takiej jak mielenie, korzystnie w młynie planetarno-kulowym.

Korzystnie, obróbkę mechaniczną prowadzi się z prędkością obrotową z zakresie od 120 do 170 obrotów na minutę, korzystnie z prędkością obrotową równą 150 obrotów na minutę przy użyciu młyna planetarno-kulowego.

Korzystnie, obróbkę mechaniczną prowadzi się w zakresie czasu od 180 do 540 minut, korzystnie w czasie 180 minut przy użyciu młyna planetarno-kulowego.

Związły opis figur rysunku.

Na fig. 1 przedstawiono mechanizm tworzenia cząstek cynianu(IV) cynku z użyciem dodatku stopowego.

Na fig. 2 przedstawiono fotografie otrzymanych nanometrycznych cząstek cynianu(IV) cynku otrzymanych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Temperatury kalcynacji: 2a) 850°C, 2b) 860°C, 2c) 870°C, 2d) 880°C, 2e) 890°C, 2f) 900°C.

Na fig. 3 przedstawiono dyfraktogramy z proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXR) materiałów nanometrycznych używanej do określania czystości związku i rozmiaru ziaren. Zakres temperatur kalcynacji: 850–900°C.

Na fig. 4 przedstawiono fotografie otrzymanych mikrometrycznych cząstek cynianu(IV) cynku otrzymanych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Temperatury kalcynacji: 4a – b) 1000°C, 4c – d) 1100°C, 4d – f) 1200°C.

Na fig. 5 przedstawiono dyfraktogramy z proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXR) materiałów mikrometrycznych używanej do określania czystości związku i rozmiaru ziaren. Zakres temperatur kalcynacji: 1000–1200°C.

Cynian(IV) cynku uzyskuje się poprzez zmieszanie ze sobą źródeł jonów cynowych, cynkowych i litowych, ich aktywację mechaniczną w różnego rodzaju aparaturze mielącej (młyny kulowe, miksujące, planetarno-kulowe, etc.) i kalcynację wysokotemperaturową w różnego rodzaju piecach (muflowe, rurowe, cylindryczne, etc.). Związki cynowe i cynkowe są głównymi substratami tworzącymi finalny produkt, a związki litowe pełnią funkcję dodatku stopowego, obniżającego znacznie ilość wymaganej energii termicznej do przeprowadzenia syntezy. Wynika to z tworzenia się w temperaturze ponad 880°C roztworu stałego w masie reakcyjnej, gdzie na powierzchni cząsteczek powstającego cynianu(IV) cynku adsorbuje tlenek litu, promując zwiększenie nieładu w roztworze stałym oraz zwiększenie dyfuzji jonów między granicami ziaren w procesie krystalizacji. Mechanizm ten zaprezentowano na fig. 1. W celu poprawienia jednorodności mieszaniny stosuje się również mechaniczną aktywację, polegającą na ucieraniu źródeł jonów cynowych, cynkowych i dodatku stopowego. Wstępne rozdrobnienie substratów zmienia ich właściwości fizykochemiczne, dzięki czemu reakcje prowadzić można w innych warunkach, niż tradycyjnymi metodami syntezy. Połączenie tych dwóch czynności pozwoliło na uzyskanie synergicznego efektu, pozwalającego na znaczne obniżenie temperatury kalcynacji. Proces wytwarzania cynianu(IV) cynku zachodzi w ciele stałym i nie wymaga użycia toksycznych rozpuszczalników organicznych, będących obciążeniem dla środowiska. Ponadto, skrócenie czasu i obniżenie temperatury kalcynacji pozwala zredukować zużycie energii elektrycznej i obniżenie kosztów fabrykacji.

Metoda syntezy według wynalazku pozwala na otrzymanie pojedynczej, polikrystalicznej fazy cynianu(IV) cynku o różnej wielkości ziaren, w zależności od użytego czasu i temperatury kalcynacji. Wyodróżnić można materiały nanometryczne o wielkości ziaren do 1000 nm (Fig. 2) oraz mikrometryczne o wielkości ziaren powyżej 1000 nm (Fig. 4).

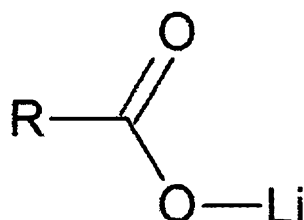
Źródła jonów

Na źródła jonów cyny, cynku i litu wybrano substancje ulegające łatwej dekompozycji termicznej oraz o takim składzie chemicznym, aby produkty ich rozkładu nie wpływały na proces krystalizacji i czystość związku podczas procesu kalcynacji. Pierwiastkami składowymi reszt kwasowych lub zasadowych wybranych do procesu prekursorów są wodór (H), węgiel (C) i tlen (O). Unika się zatem przypadkowego domieszkowania materiału końcowego niepożądanymi pierwiastkami, wpływającymi na jego właściwości fizykochemiczne. Wybrano organiczne sole cyny(IV), cynku oraz nieorganiczne i organiczne związki litu. Głównym produktem odpadowym termicznej dekompozycji są dwutlenek węgla

i para wodna, które nie biorą udziału w procesie i aktywnie usuwane są z komory pieca przez nadmuchiwanie powietrza.

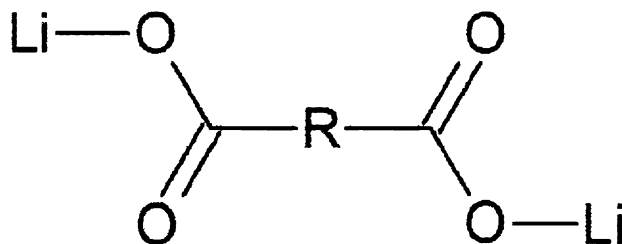
Źródłami litu mogą być tlenek litu, wodorotlenek litu oraz proste sole nieorganiczne, spełniające powyższe kryterium np. węglan litu. Innymi dogodnymi źródłami jonów litu mogą być proste sole organiczne, takie jak cytrynian litu, acetyloacetonian litu, pirogronian litu i mleczan litu, a także organiczne sole litowe o bardziej złożonej budowie. Do prekursorów litowych zaliczyć można również:

- niskocząsteczkowe litowe sole karboksylanowe o budowie przedstawionej wzorem 1, w którym R oznacza atom H, C₁-C₅ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



Wzór 1

- niskocząsteczkowe litowe sole dikarboksylanowe o budowie przedstawionej wzorem 2, w którym R nie występuje lub oznacza C₁-C₄ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



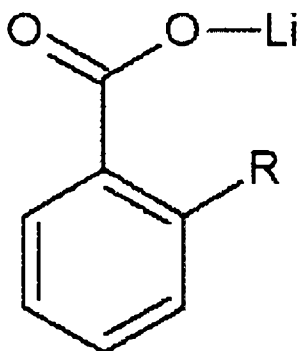
Wzór 2

- niskocząsteczkowe alkoholany litowe o budowie przedstawionej wzorem 3, w którym R oznacza C₁-C₆ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



Wzór 3

- niskocząsteczkowe aromatyczne sole litowe o budowie przedstawionej wzorem 4, w którym R oznacza atom H lub OH,

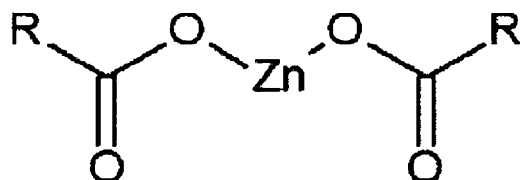


Wzór 4

Źródła cynku

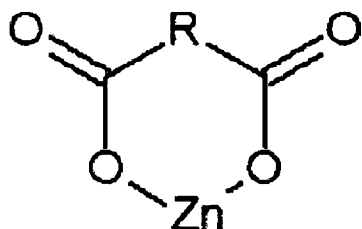
Źródłami cynku mogą być:

- niskocząsteczkowe cynkowe sole karboksylanowe o budowie przedstawionej wzorem 5, w którym R oznacza atom H, C₁-C₅ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



Wzór 5

- niskocząsteczkowe cynkowe sole dikarboksylanowe o budowie przedstawionej wzorem 6, w którym R nie występuje lub oznacza C₁-C₄ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



Wzór 6

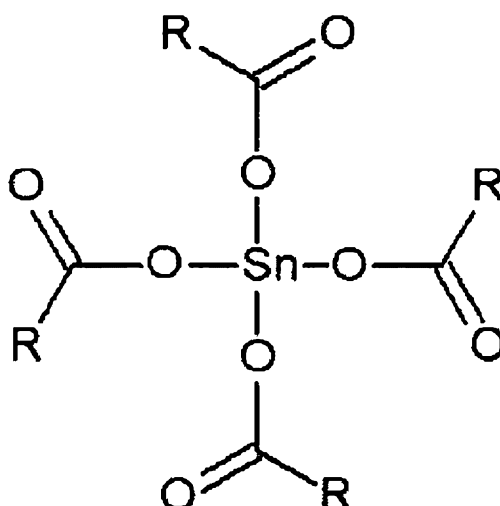
- niskocząsteczkowe cynkowe alkoholany o budowie przedstawionej wzorem 7, w którym R oznacza C₁-C₆ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy.



Wzór 7

Źródła cyny

Źródłami cyny mogą być proste niskocząsteczkowe karboksylanowe sole cyny(IV) o budowie przedstawionej wzorem 8, w którym R oznacza C₁-C₆ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy.



Wzór 8

Wpływ temperatury kalcynacji na rozmiar ziaren/podział na materiały nano i mikro

Materiały nanometryczne efektywnie otrzymuje się w zakresie temperaturowym od 850 do 900°C. Charakteryzują się one nieznaczną porowatością do temperatury 870°C (fig. 2a – 2c), a powyżej tej wartości granicznej ich morfologia ulega zmianie i zaczyna dominować materiał zwarty o połączonych ze sobą ścianami krystalitów, co zaprezentowano na fig. 2d – 2e.

Materiały mikrometryczne uzyskuje się w temperaturze przekraczającej 900°C. Charakteryzują się one całkowitym brakiem porowatości i zwartą budową. Ściany krystalitów są ściśle połączone ze sobą.

Materiał mikrometryczny rozdrabnia się do materiału nanometrycznego w procesie przedłużonego mielenia w bezpiecznych granicach parametrów częstotliwości (młyn miksujący) lub prędkości obrotowej (młyn planetarno-kulowy), przez co zapobiega się jego dekompozycji.

Rola dodatku stopowego

Obecność dodatku stopowego w odpowiedniej ilości (0,5 – 4%) jest kluczowa dla całego procesu. W przypadku braku dodatku stopowego proces kalcynacji w tak niskich temperaturach nie przebiega z utworzeniem czystego cynianu(IV) cynku. Ilość dodatku stopowego równa, bądź przekraczająca 4%, prowadzi do zaburzenia procesu krystalizacji cynianu(IV) cynku, przez całą objętość mieszaniny reakcyjnej nie jest w stanie przereagować do końca. Również całkowity brak dodatku stopowego wpływa negatywnie na proces formowania się cynianu(IV) cynku przez usunięcie pomocnego w reakcji wspomaganego dyfuzji jonów cyny(IV) i cynku. Przykładowe analizy składu otrzymanego cynianu(IV) cynku dla 5% domieszki jonów litu i przy braku dodatku jonów litu zebrane zostały w tabeli 1 i tabeli 2.

T a b e l a 1. Analiza składu fazy przy 5% domieszce jonów litu

Temperatura kalcynacji [°C]	Zawartość faz [%]			Rozmiar ziaren [nm]
	Zn ₂ SnO ₄	SnO ₂	ZnO	
850	62.30%	14.20%	23.50%	39 - 56
900	64,90%	13.10%	22.00%	79 - 98
1000	61,90%	13,80%	24.30%	187 - 1165
1100	64,80%	20,40%	14,80%	256 - 3823

T a b e l a 2. Analiza składu fazy przy braku domieszki jonów litu

Temperatura kalcynacji [°C]	Zawartość faz [%]			Rozmiar ziaren [nm]
	Zn ₂ SnO ₄	SnO ₂	ZnO	
850	92.70%	5,40%	1,90%	52 - 77
900	94.00%	4.50%	1.50%	78 - 127
1000	95.10%	3.60%	1.30%	400 - 3823
1100	95.60%	3.30%	1.10%	2824 - 3823

Opis mechanicznej aktywacji

Mechaniczna aktywacja prowadzona jest w aparaturze rozdrabniającej. Dokładne zmielenie i homogenizacja prekursorów pełni istotną rolę dla obniżenia temperatury kalcynacji wysokotemperaturowej. Aktywacja z użyciem różnego rodzaju młynów kulowych zapewnia odpowiedni stopień rozdrobnienia i homogenizacji. Czas aktywacji musi być zawarty w odpowiednim zakresie, aby uniknąć powtórnej agregacji cząstek prekursorów, co zaburza proces krystalizacji cynianu(IV) cynku w procesie kalcynacji. Aktywację prowadzono z zastosowaniem młynów miksującego i planetarno-kulowego przy różnych parametrach częstotliwości i prędkości obrotowej z różną długością mielenia. Ustalono, że aktywację mechaniczną zarówno w młynie miksującym, jak i planetarno-kulowym warto zminimalizować, aby zapobiec wtórnej agregacji cząsteczek prekursorów. Rezultat zbyt długiego przeprowadzania aktywacji mechanicznej ukazano w tabeli 3.

Opis kalcynacji wysokotemperaturowej

Końcowy produkt wykazuje wysoką stabilność termodynamiczną i nie bierze udziału w reakcjach z czynnikami środowiskowymi (tlen i wilgoć z powietrza), niemniej podczas kalcynacji wykazuje wrażliwość na nagłe zmiany temperatury, co doprowadza do zanieczyszczenia go tlenkami cyny(IV) i cynku przez zaburzenie procesu objętościowej dyfuzji jonów w roztworze stałym. Zbyt szybkie prowadzenie ogrzewania zaktywowanych mechanicznie prekursorów również ma negatywny wpływ na proces spiekania. Określono, że szybkość ogrzewania pieca powinna zawierać się w przedziale od 15 do 25°C/min. Przekroczenie górnej wartości granicznej definiującej szybkość ogrzewania pieca powoduje utratę kontroli nad procesem tworzenia się ziaren związku końcowego o pożądanej wielkości. Jednocześnie powstają bardzo małe (50 – 70 nm) i średniej wielkości (ponad 100 nm) krystality. Materiał końcowy wrażliwy jest również na zbyt gwałtowny spadek temperatury i jego chłodzenie do temperatury pokojowej musi przebiegać w komorze pieca w sposób niezakłócony, aby uniknąć możliwości powstania zanieczyszczeń. Dane na temat rozmiaru ziaren zebrano w tabeli 3.

T a b e l a 3. Analiza składu fazy przy 2% domieszce jonów litu dla materiałów nanometrycznych.
Wpływ czasu kalcynacji na rozmiar ziaren i czasu aktywacji na czystość.

Temperatura kalcynacji [°C]	Czas kalcynacji [min]	Czas aktywacji mechanicznej [min]	Zawartość faz [%]			Rozmiar ziaren [nm]
			Zn ₂ SnO ₄	SnO ₂	ZnO	
850	240	20	100,00%	0,00%	0,00%	65 - 100
860			100,00%	0,00%	0,00%	69 - 108
870			100,00%	0,00%	0,00%	76 - 121
880			100,00%	0,00%	0,00%	96 - 166
890			100,00%	0,00%	0,00%	98 - 171
900			100,00%	0,00%	0,00%	138 - 307
<hr/>						
850	90	20	100,00%	0,00%	0,00%	52 - 77
860			100,00%	0,00%	0,00%	53 - 79
870			100,00%	0,00%	0,00%	57 - 87
880			100,00%	0,00%	0,00%	83 - 137
890			100,00%	0,00%	0,00%	92 - 156
900			100,00%	0,00%	0,00%	117 - 223
<hr/>						
850	90	120	97.60%	0.70%	1.70%	55 - 80
860			97.70%	0.60%	1.50%	67 - 105
870			100%	0,00%	0,00%	72 - 119
880			100%	0,00%	0,00%	86 - 159
890			100%	0,00%	0,00%	101 - 172
900			100%	0,00%	0,00%	125 - 243

Opis obróbki mechanicznej

Materiał końcowy w rozmiarze mikrometrycznym może zostać poddany obróbce mechanicznej w celu jego rozdrobnienia do materiału nanometrycznego. Wymaga to użycia odpowiednich, bezpiecznych dla materiałów parametrów częstotliwości lub prędkości obrotowej w procesie mielenia. Zbyt niska wartość tych parametrów nie zapewnia odpowiedniego rozdrobnienia, zaś zbyt wysoka prowadzi do

jego dekompozycji na tlenki cyny(IV) i cynku, co prowadzi do zanieczyszczenia i zmiany właściwości fizykochemicznych końcowego produktu. Ustalono, że optymalna wartość parametru prędkości obrotowej dla młyna planetarno-kulowego to 150 rpm. Przy 180 rpm dla młyna planetarno-kulowego dochodzi do dekompozycji materiału. Do rozdrobnienia dochodzi w czasie 180 minut. Sprawdzono również, czy intensywniejsze, acz krótsze mielenie doprowadzi do pożądanego efektu rozdrobnienia przy zachowaniu czystości produktu. Ustalono, że wzrost prędkości mielenia do 300 rpm i skrócenie czasu do 30 minut doprowadziło do znacznej dekompozycji produktu. Wykonano jedną próbę mielenia przy takich parametrach i zaniechano dalszych prób. Dane dotyczące parametrów procesu rozdrabniania materiałów mikrometrycznych do nanometrycznych zebrano w tabeli 4.

T a b e l a 4. Analiza składu fazy Zn_2SnO_4 domieszkowanego 2% jonów litu dla materiałów mikrometrycznych po rozdrobnieniu.
Wpływ czasu mielenia i prędkości obrotowej na rozmiar ziaren.

Temperatura kalcynacji [°C]	Czas rozdrabniania [min]	Prędkość obrotowa [rpm]	Zawartość faz [%]			Rozmiar ziaren [nm]
			Zn_2SnO_4	SnO_2	ZnO	
1000	180	100	100,00%	0,00%	0,00%	2824 - 3823
1100						
1200						
1000	180	150	100,00%	0,00%	0,00%	101 - 177
1100						116 - 220
1200						123 - 244
1000	180	180	96,60%	1,10%	2,30%	39 - 56
1100			96,40%	1,20%	2,40%	79 - 98
1200			95,90%	1,30%	2,80%	85 - 105
1200	30	300	94,90%	1,70%	3,40%	24 - 139

Przykłady

Przykład 1

Otrzymywanie nanometrycznego cynianu(IV) cynku metodą kalcynacji izotermicznej ciał stałych po mechanicznej aktywacji prekursorów i dodatku stopowego.

Wodorotlenek litu, octan cynku i octan cyny(IV) zmieszano w stosunku stechiometrycznym 0,08:1,96:1, dla uzyskania materiału o wzorze $Li_{0,08}Zn_{1,96}SnO_4$. Odważono 0,038 mmola (9 mg) wodorotlenku litu, 9,44 mmola (1732 mg) octanu cynku, 4,81 mmola (1709 mg) octanu cyny(IV). Reagenty przeniesiono do agatowej misy mielącej i poddano je mechanicznej aktywacji przy prędkości obrotowej 500 obrotów na minutę w czasie 20 minut. Do mielenia użyto 5 kul agatowych o średnicy 5 mm. Zhomogenizowane substraty przeniesiono do tygla ceramicznego, który umieszczono w piecu muflowym,

a następnie piec ogrzewano z szybkością 20°C/min do temperatury 900°C. Przeprowadzono proces kalcynacji izotermicznej w temperaturze 850°C, przy niezakłóconym przepływie powietrza, w czasie 90 minut. Po zakończeniu procesu kalcynacji izotermicznej, piec pozostawiono w celu ochłodzenia do temperatury pokojowej. W procesie kalcynacji otrzymano krystality o rozmiarze 52 – 77 nm. Rozmiar krystalitów i czystość związku końcowego określono techniką proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD). Rozmiar krystalitów potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Przykład 2

Otrzymywanie nanometrycznego cynianu(IV) cynku metodą kalcynacji izotermicznej ciał stałych po mechanicznej aktywacji prekursorów i dodatku stopowego.

Wodorotlenek litu, octan cynku i octan cyny(IV) zmieszano w stosunku stechiometrycznym 0,08:1,96:1, dla uzyskania materiału o wzorze $\text{Li}_{0,08}\text{Zn}_{1,96}\text{SnO}_4$. Odważono 0,038 mmola (9 mg) wodorotlenku litu, 9,44 mmola (1732 mg) octanu cynku, 4,81 mmola (1709 mg) octanu cyny(IV). Reagenty przeniesiono do agatowej misy mielącej i poddano je mechanicznej aktywacji przy prędkości obrotowej 500 obrotów na minutę w czasie 20 minut. Do mielenia użyto 5 kul agatowych o średnicy 5 mm. Zhomogenizowane substraty przeniesiono do tygla ceramicznego, który umieszczono w piecu muflowym, a następnie piec ogrzewano z szybkością 20°C/min do temperatury 900°C. Przeprowadzono proces kalcynacji izotermicznej w temperaturze 860°C, przy niezakłóconym przepływie powietrza, w czasie 90 minut. Po zakończeniu procesu kalcynacji izotermicznej, piec pozostawiono w celu ochłodzenia do temperatury pokojowej. W procesie kalcynacji otrzymano krystality o rozmiarze 53 – 79 nm. Rozmiar krystalitów i czystość związku końcowego określono techniką proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD). Rozmiar krystalitów potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Przykład 3

Otrzymywanie nanometrycznego cynianu(IV) cynku metodą kalcynacji izotermicznej ciał stałych po mechanicznej aktywacji prekursorów i dodatku stopowego.

Wodorotlenek litu, octan cynku i octan cyny(IV) zmieszano w stosunku stechiometrycznym 0,08:1,96:1, dla uzyskania materiału o wzorze $\text{Li}_{0,08}\text{Zn}_{1,96}\text{SnO}_4$. Odważono 0,038 mmola (9 mg) wodorotlenku litu, 9,44 mmola (1732 mg) octanu cynku, 4,81 mmola (1709 mg) octanu cyny(IV). Reagenty przeniesiono do agatowej misy mielącej i poddano je mechanicznej aktywacji przy prędkości obrotowej 500 obrotów na minutę w czasie 20 minut. Do mielenia użyto 5 kul agatowych o średnicy 5 mm. Zhomogenizowane substraty przeniesiono do tygla ceramicznego, który umieszczono w piecu muflowym, a następnie piec ogrzewano z szybkością 20°C/min do temperatury 900°C. Przeprowadzono proces kalcynacji izotermicznej w temperaturze 870°C, przy niezakłóconym przepływie powietrza, w czasie 90 minut. Po zakończeniu procesu kalcynacji izotermicznej, piec pozostawiono w celu ochłodzenia do temperatury pokojowej. W procesie kalcynacji otrzymano krystality o rozmiarze 57 – 87 nm. Rozmiar krystalitów i czystość związku końcowego określono techniką proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD). Rozmiar krystalitów potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Przykład 4

Otrzymywanie nanometrycznego cynianu(IV) cynku metodą kalcynacji izotermicznej ciał stałych po mechanicznej aktywacji prekursorów i dodatku stopowego.

Wodorotlenek litu, octan cynku i octan cyny(IV) zmieszano w stosunku stechiometrycznym 0,08:1,96:1, dla uzyskania materiału o wzorze $\text{Li}_{0,08}\text{Zn}_{1,96}\text{SnO}_4$. Odważono 0,038 mmola (9 mg) wodorotlenku litu, 9,44 mmola (1732 mg) octanu cynku, 4,81 mmola (1709 mg) octanu cyny(IV). Reagenty przeniesiono do agatowej misy mielącej i poddano je mechanicznej aktywacji przy prędkości obrotowej 500 obrotów na minutę w czasie 20 minut. Do mielenia użyto 5 kul agatowych o średnicy 5 mm. Zhomogenizowane substraty przeniesiono do tygla ceramicznego, który umieszczono w piecu muflowym, a następnie piec ogrzewano z szybkością 20°C/min do temperatury 900°C. Przeprowadzono proces kalcynacji izotermicznej w temperaturze 880°C, przy niezakłóconym przepływie powietrza, w czasie 90 minut. Po zakończeniu procesu kalcynacji izotermicznej, piec pozostawiono w celu ochłodzenia do temperatury pokojowej. W procesie kalcynacji otrzymano krystality o rozmiarze 83 – 137 nm. Rozmiar krystalitów i czystość związku końcowego określono techniką proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD). Rozmiar krystalitów potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Przykład 5

Otrzymywanie nanometrycznego cynianu(IV) cynku metodą kalcynacji izotermicznej ciał stałych po mechanicznej aktywacji prekursorów i dodatku stopowego.

Wodorotlenek litu, octan cynku i octan cyny(IV) zmieszano w stosunku stechiometrycznym 0,08:1,96:1, dla uzyskania materiału o wzorze $\text{Li}_{0,08}\text{Zn}_{1,96}\text{SnO}_4$. Odważono 0,038 mmola (9 mg) wodorotlenku litu, 9,44 mmola (1732 mg) octanu cynku, 4,81 mmola (1709 mg) octanu cyny(IV). Reagenty przeniesiono do agatowej misy mielącej i poddano je mechanicznej aktywacji przy prędkości obrotowej 500 obrotów na minutę w czasie 20 minut. Do mielenia użyto 5 kul agatowych o średnicy 5 mm. Zhomogenizowane substraty przeniesiono do tygla ceramicznego, który umieszczono w piecu muflowym, a następnie piec ogrzewano z szybkością $20^\circ\text{C}/\text{min}$ do temperatury 900°C . Przeprowadzono proces kalcynacji izotermicznej w temperaturze 890°C , przy niezakłóconym przepływie powietrza, w czasie 90 minut. Po zakończeniu procesu kalcynacji izotermicznej, piec pozostawiono w celu ochłodzenia do temperatury pokojowej. W procesie kalcynacji otrzymano krystality o rozmiarze 92 – 156 nm. Rozmiar krystalitów i czystość związku końcowego określono techniką proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD). Rozmiar krystalitów potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Przykład 6

Otrzymywanie nanometrycznego cynianu(IV) cynku metodą kalcynacji izotermicznej ciał stałych po mechanicznej aktywacji prekursorów i dodatku stopowego.

Wodorotlenek litu, octan cynku i octan cyny(IV) zmieszano w stosunku stechiometrycznym 0,08:1,96:1, dla uzyskania materiału o wzorze $\text{Li}_{0,08}\text{Zn}_{1,96}\text{SnO}_4$. Odważono 0,038 mmola (9 mg) wodorotlenku litu, 9,44 mmola (1732 mg) octanu cynku, 4,81 mmola (1709 mg) octanu cyny(IV). Reagenty przeniesiono do agatowej misy mielącej i poddano je mechanicznej aktywacji przy prędkości obrotowej 500 obrotów na minutę w czasie 20 minut. Do mielenia użyto 5 kul agatowych o średnicy 5 mm. Zhomogenizowane substraty przeniesiono do tygla ceramicznego, który umieszczono w piecu muflowym, a następnie piec ogrzewano z szybkością $20^\circ\text{C}/\text{min}$ do temperatury 900°C . Przeprowadzono proces kalcynacji izotermicznej w temperaturze 900°C , przy niezakłóconym przepływie powietrza, w czasie 90 minut. Po zakończeniu procesu kalcynacji izotermicznej, piec pozostawiono w celu ochłodzenia do temperatury pokojowej. W procesie kalcynacji otrzymano krystality o rozmiarze 117 – 223 nm. Rozmiar krystalitów i czystość związku końcowego określono techniką proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD). Rozmiar krystalitów potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Przykład 7

Otrzymywanie mikrometrycznego cynianu(IV) cynku metodą kalcynacji izotermicznej ciał stałych po mechanicznej aktywacji prekursorów i dodatku stopowego oraz jego obróbka mechaniczna.

Wodorotlenek litu, octan cynku i octan cyny(IV) zmieszano w stosunku stechiometrycznym 0,08:1,96:1, dla uzyskania materiału o wzorze $\text{Li}_{0,08}\text{Zn}_{1,96}\text{SnO}_4$. Odważono 0,038 mmola (9 mg) wodorotlenku litu, 9,44 mmola (1732 mg) octanu cynku, 4,81 mmola (1709 mg) octanu cyny(IV). Reagenty przeniesiono do agatowej misy mielącej i poddano je mechanicznej aktywacji przy prędkości obrotowej 500 obrotów na minutę w czasie 20 minut. Do mielenia użyto 5 kul agatowych o średnicy 5 mm. Przeprowadzono proces kalcynacji izotermicznej w temperaturze 1200°C , przy niezakłóconym przepływie powietrza, w czasie 90 minut z nieizotermiczną prędkością ogrzewania 20°C na minutę. W procesie kalcynacji otrzymano krystality o rozmiarze 2824 – 3823 nm. Materiał ten następnie poddany został mieleniu w młynie planetarno-kulowym przy użyciu 5 kul agatowych przy 150 obrotach na minutę w czasie 180 minut. Po przeprowadzeniu rozdrobnienia otrzymano materiał nanometryczny o zakresie rozmiarów 99 – 172 nm. Rozmiar krystalitów i czystość związku końcowego określono techniką proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD). Rozmiar krystalitów potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Przykład 8

Otrzymywanie nanometrycznego cynianu(IV) cynku metodą kalcynacji izotermicznej ciał stałych po mechanicznej aktywacji prekursorów i innych dodatków stopowych: tlenek litu (Li_2O), węglan litu (Li_2CO_3), szczawian litu ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Analogiczny rozmiar krystalitów, jak przy użyciu wodorotlenku litu (LiOH), otrzymano po zastosowaniu innych dodatków stopowych. Przeprowadzono serię kalcynacji izotermicznej w zakresie temperatur od $850 - 900^\circ\text{C}$, po mechanicznej aktywacji prekursorów w młynie planetarno-kulowym.

Tlenek litu (Li_2O): Tlenek litu, octan cynku i octan cyny(IV) zmieszano w stosunku stechiometrycznym 0,08:1,96:1, dla uzyskania materiału o wzorze $\text{Li}_{0,08}\text{Zn}_{1,96}\text{SnO}_4$. Odważono 0,038 mmola (11 mg) tlenku litu, 9,44 mmola (1732 mg) octanu cynku, 4,81 mmola (1709 mg) octanu cyny(IV). Reagenty przeniesiono do agatowej misy mielącej i poddano je mechanicznej aktywacji przy prędkości obrotowej 500 obrotów na minutę w czasie 20 minut. Do mielenia użyto 5 kul agatowych o średnicy 5 mm. Zho-

mogenizowane substraty przeniesiono do tygli ceramicznych, które kolejno umieszczano w piecu muflowym, a następnie piec ogrzewano z szybkością 20°C/min do temperatury 900°C. Przeprowadzono proces kalcynacji izotermicznej w zakresie temperatur od 850 – 900°C, przy niezakłóconym przepływie powietrza, w czasie 90 minut. Po zakończeniu procesu kalcynacji izotermicznej, piec pozostawiono w celu ochłodzenia do temperatury pokojowej. Rozmiar krystalitów i czystość związku końcowego określono techniką proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD). Rozmiar krystalitów potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Węglan litu (Li_2CO_3): Węglan litu, octan cynku i octan cyny(IV) zmieszano w stosunku stechiometrycznym 0,08:1,96:1, dla uzyskania materiału o wzorze $\text{Li}_{0,08}\text{Zn}_{1,96}\text{SnO}_4$. Odważono 0,038 mmola (28 mg) węglanu litu, 9,44 mmola (1732 mg) octanu cynku, 4,81 mmola (1709 mg) octanu cyny(IV). Reagenty przeniesiono do agatowej misy mielącej i poddano je mechanicznej aktywacji przy prędkości obrotowej 500 obrotów na minutę w czasie 20 minut. Do mielenia użyto 5 kul agatowych o średnicy 5 mm. Zhomogenizowane substraty przeniesiono do tygli ceramicznych, które kolejno umieszczano w piecu muflowym, a następnie piec ogrzewano z szybkością 20°C/min do temperatury 900°C. Przeprowadzono proces kalcynacji izotermicznej w zakresie temperatur od 850 – 900°C, przy niezakłóconym przepływie powietrza, w czasie 90 minut. Po zakończeniu procesu kalcynacji izotermicznej, piec pozostawiono w celu ochłodzenia do temperatury pokojowej. Rozmiar krystalitów i czystość związku końcowego określono techniką proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD). Rozmiar krystalitów potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Szczawian litu ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$): Szczawian litu, octan cynku i octan cyny(IV) zmieszano w stosunku stechiometrycznym 0,08:1,96:1, dla uzyskania materiału o wzorze $\text{Li}_{0,08}\text{Zn}_{1,96}\text{SnO}_4$. Odważono 0,038 mmola (39 mg) szczawianu litu, 9,44 mmola (1732 mg) octanu cynku, 4,81 mmola (1709 mg) octanu cyny(IV). Reagenty przeniesiono do agatowej misy mielącej i poddano je mechanicznej aktywacji przy prędkości obrotowej 500 obrotów na minutę w czasie 20 minut. Do mielenia użyto 5 kul agatowych o średnicy 5 mm. Zhomogenizowane substraty przeniesiono do tygli ceramicznych, które kolejno umieszczano w piecu muflowym, a następnie piec ogrzewano z szybkością 20°C/min do temperatury 900°C. Przeprowadzono proces kalcynacji izotermicznej w zakresie temperatur od 850 – 900°C, przy niezakłóconym przepływie powietrza, w czasie 90 minut. Po zakończeniu procesu kalcynacji izotermicznej, piec pozostawiono w celu ochłodzenia do temperatury pokojowej. Rozmiar krystalitów i czystość związku końcowego określono techniką proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD). Rozmiar krystalitów potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

P r z y k ł a d 9

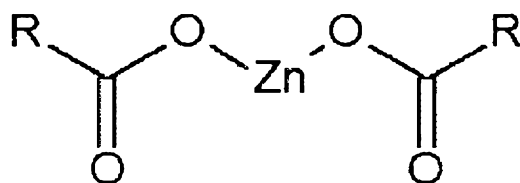
Otrzymywanie nanometrycznego cynianu(IV) cynku metodą kalcynacji izotermicznej ciał stałych po mechanicznej aktywacji prekursorów i dodatku stopowego. Zastosowanie innego źródła jonów cynku: szczawian cynku (ZnC_2O_4).

Analogiczny rozmiar krystalitów, jak przy użyciu octanu cynku (Zn(OAc)_2), otrzymano po zastosowaniu innego źródła jonów cynku. Przeprowadzono serię kalcynacji izotermicznej w zakresie temperatur od 850 – 900°C, po mechanicznej aktywacji prekursorów w młynie planetarno-kulowym.

Szczawian cynku (ZnC_2O_4): Wodorotlenek litu, szczawian cynku i octan cyny(IV) zmieszano w stosunku stechiometrycznym 0,08:1,96:1, dla uzyskania materiału o wzorze $\text{Li}_{0,08}\text{Zn}_{1,96}\text{SnO}_4$. Odważono 0,038 mmola (9 mg) wodorotlenku litu, 9,44 mmola (1448 mg) szczawianu cynku, 4,81 mmola (1709 mg) octanu cyny(IV). Reagenty przeniesiono do agatowej misy mielącej i poddano je mechanicznej aktywacji przy prędkości obrotowej 500 obrotów na minutę w czasie 20 minut. Do mielenia użyto 5 kul agatowych o średnicy 5 mm. Zhomogenizowane substraty przeniesiono do tygli ceramicznych, które kolejno umieszczano w piecu muflowym, a następnie piec ogrzewano z szybkością 20°C/min do temperatury 900°C. Przeprowadzono proces kalcynacji izotermicznej w zakresie temperatur od 850 – 900°C, przy niezakłóconym przepływie powietrza, w czasie 90 minut. Po zakończeniu procesu kalcynacji izotermicznej, piec pozostawiono w celu ochłodzenia do temperatury pokojowej. Rozmiar krystalitów i czystość związku końcowego określono techniką proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (PXRD). Rozmiar krystalitów potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

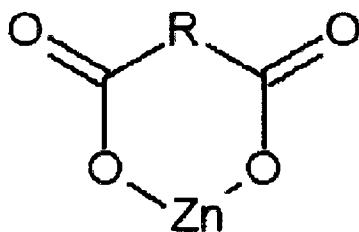
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania domieszkowanego jonami litu cynianu(IV) cynku o wzorze $\text{Li}_{4x}\text{Zn}_{2-2x}\text{SnO}_4$, w którym x zawiera się w przedziale od 0,005 do 0,04, **znamienny tym**, że zawiera etapy, w których:
 - miesza się źródło jonów cynkowych, źródło jonów cynowych i źródło jonów litowych w stosunku stechiometrycznym w przeliczeniu na poszczególne jony $\text{Li} : \text{Zn} : \text{Sn}$ wynoszącym $4x : 2-2x : 1$,
 - otrzymaną mieszaninę poddaje się mechanicznej aktywacji,
 - zhomogenizowaną mieszaninę umieszcza się w piecu i prowadzi się izotermiczną kalcynację wysokotemperaturową w zakresie temperatur od 700 do 1200°C.
2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako źródła jonów cynkowych stosuje się związki cynku wybrane spośród takich jak:
 - niskocząsteczkowe cynkowe sole karboksylanowe o budowie przedstawionej wzorem 5, w którym R oznacza atom H, C₁-C₅ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



Wzór 5

- niskocząsteczkowe cynkowe sole dikarboksylanowe o budowie przedstawionej wzorem 6, w którym R nie występuje lub oznacza C₁-C₄ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



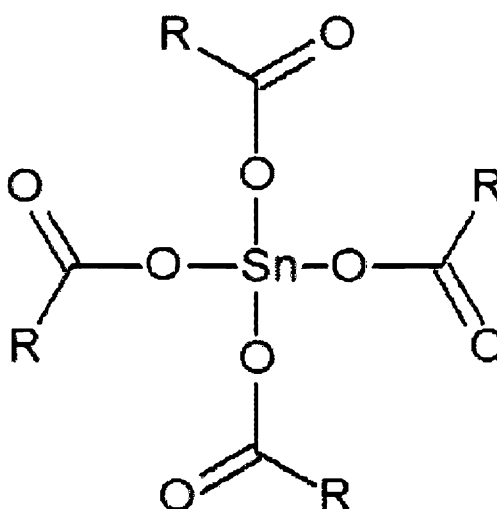
Wzór 6

- niskocząsteczkowe cynkowe alkoholany o budowie przedstawionej wzorem 7, w którym R oznacza C₁-C₆ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy.



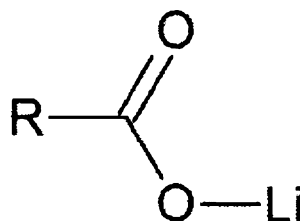
Wzór 7

3. Sposób według zastrzeżenia 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako źródło jonów cynowych stosuje się związki cyny wybrane spośród takich jak proste niskocząsteczkowe karboksylanowe sole cyny(IV) o budowie przedstawionej wzorem 8, w którym R oznacza C₁-C₆ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy



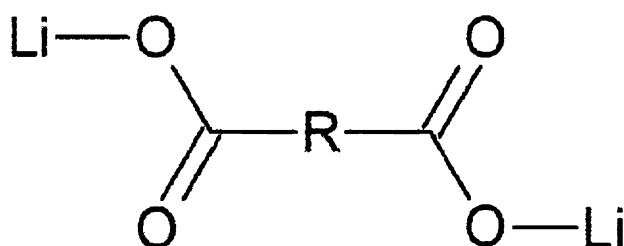
Wzór 8

4. Sposób według zastrzeżenia 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że jako źródło jonów litu stosuje się związki litu wybrane spośród takich jak tlenek litu, wodorotlenek litu, proste sole nieorganiczne takie jak węglan litu, proste sole organiczne, takie jak cytrynian litu, acetyloacetonian litu, pirogronian litu i mleczan litu, a także
- niskocząsteczkowe litowe sole karboksylanowe o budowie przedstawionej wzorem 1, w którym R oznacza atom H, C₁-C₅ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



Wzór 1

- niskocząsteczkowe litowe sole dikarboksylanowe o budowie przedstawionej wzorem 2, w którym R nie występuje lub oznacza C₁-C₄ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



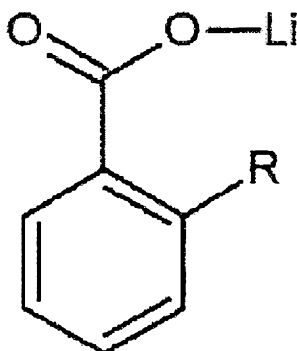
Wzór 2

- niskocząsteczkowe alkoholany litowe o budowie przedstawionej wzorem 3, w którym R oznacza C₁-C₆ prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy,



Wzór 3

- niskocząsteczkowe aromatyczne sole litowe o budowie przedstawionej wzorem 4, w którym R oznacza atom H lub OH,



Wzór 4

- oraz organiczne sole litowe o bardziej złożonej strukturze.
- Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że mechaniczną aktywację substratów prowadzi się poprzez ich wstępne zmieszanie, a następnie mielenie.
 - Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że mielenie substratów prowadzi się wykorzystaniem urządzeń mielących, takich jak młyny kulowe, młyny miksujące, młyny planetarno-kulowe.
 - Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że mechaniczną aktywację prowadzi się przy prędkości obrotowej w zakresie od 400 do 1500 obrotów na minutę, korzystnie w zakresie od 450 do 700 obrotów na minutę, korzystnie w młynie planetarno-kulowym.
 - Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–7, **znamienny tym**, że mechaniczną aktywację prowadzi się w zakresie czasu od 10 do 120 minut, korzystnie od 15 do 30 minut.
 - Sposób któregokolwiek z zastrz. 1–8, **znamienny tym**, że izotermiczną kalcynację wysokotemperaturową prowadzi się w piecu, takim jak piec muflowy, rurowy, cylindryczny.
 - Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–9, **znamienny tym**, że izotermiczną kalcynację wysokotemperaturową prowadzi się w zakresie temperatur od 850 do 900°C.
 - Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–10, **znamienny tym**, że kalcynację wysokotemperaturową prowadzi się w zakresie czasu od 45 do 240 minut, korzystnie w zakresie czasu od 70 do 100 minut.
 - Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–11, **znamienny tym**, że piec ogrzewa się z szybkością od 15 do 25°C/min.
 - Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–12, **znamienny tym**, że piec ogrzewa się nieizotermicznie z szybkością 20°C/min.
 - Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–13, **znamienny tym**, że po zakończeniu procesu kalcynacji wysokotemperaturowej, przed wyjęciem otrzymanego domieszkowanego jonami litu cynianu(IV) cynku piec pozostawia się do ochłodzenia do temperatury pokojowej.
 - Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–14, **znamienny tym**, że otrzymane mikrometryczne krystality domieszkowanego jonami litu cynianu(IV) cynku poddaje się następnie obróbce mechanicznej, takiej jak mielenie, korzystnie w młynie planetarno-kulowym.
 - Sposób według któregokolwiek z zastrz. 15, **znamienny tym**, że obróbkę mechaniczną prowadzi się z prędkością obrotową z zakresie od 120 do 170 obrotów na minutę, korzystnie z prędkością obrotową równą 150 obrotów na minutę przy użyciu młyna planetarno-kulowego.
 - Sposób według któregokolwiek z zastrz. 15 albo 16, **znamienny tym**, że obróbkę mechaniczną prowadzi się w zakresie czasu od 180 do 540 minut, korzystnie w czasie 180 minut przy użyciu młyna planetarno-kulowego.

Rysunki

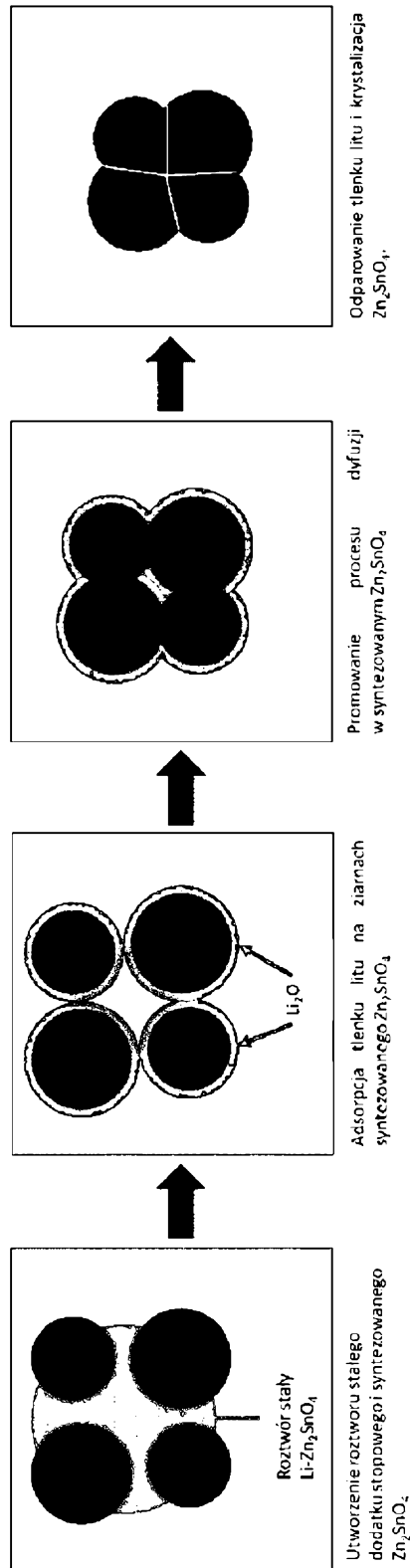


Fig. 1

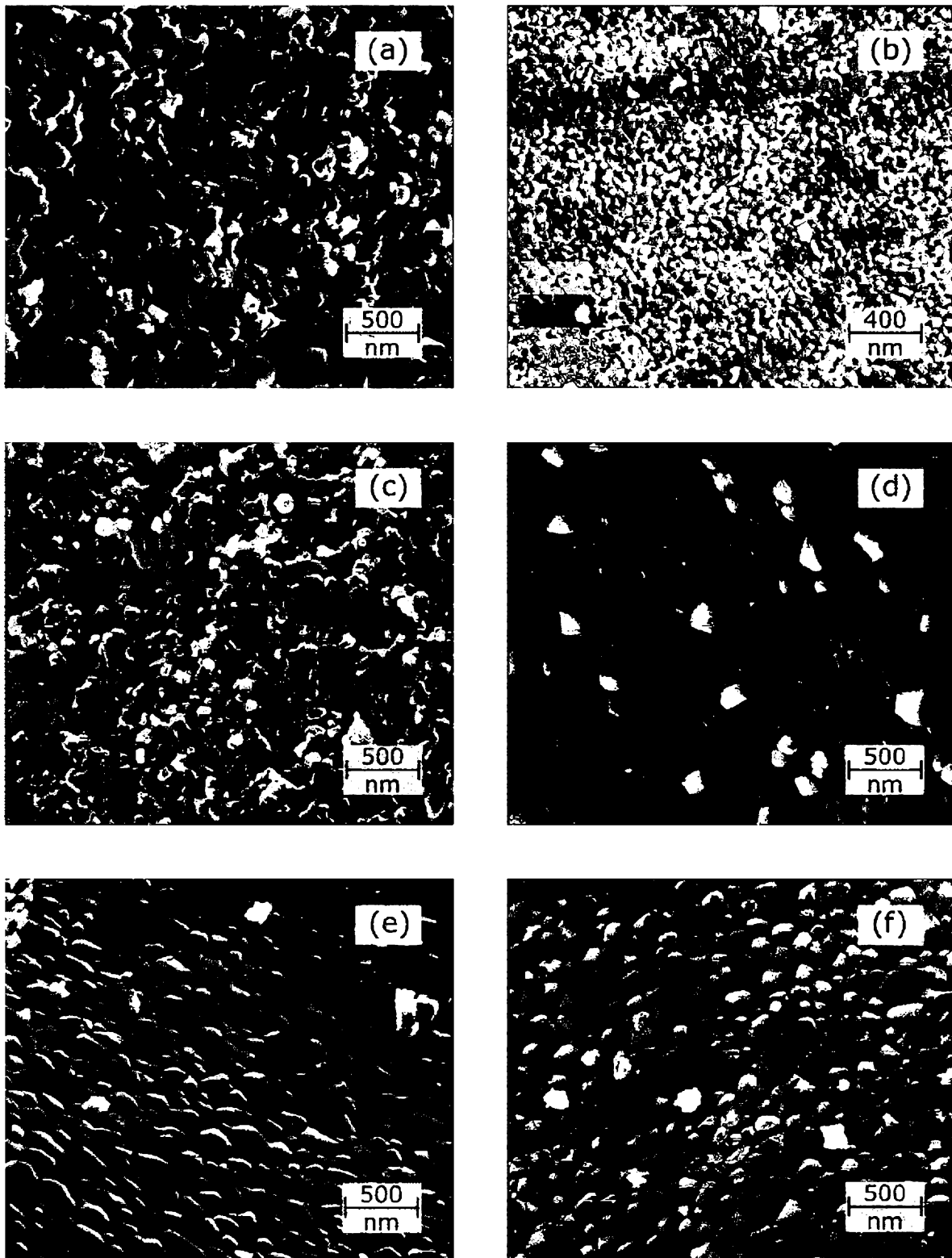


Fig. 2

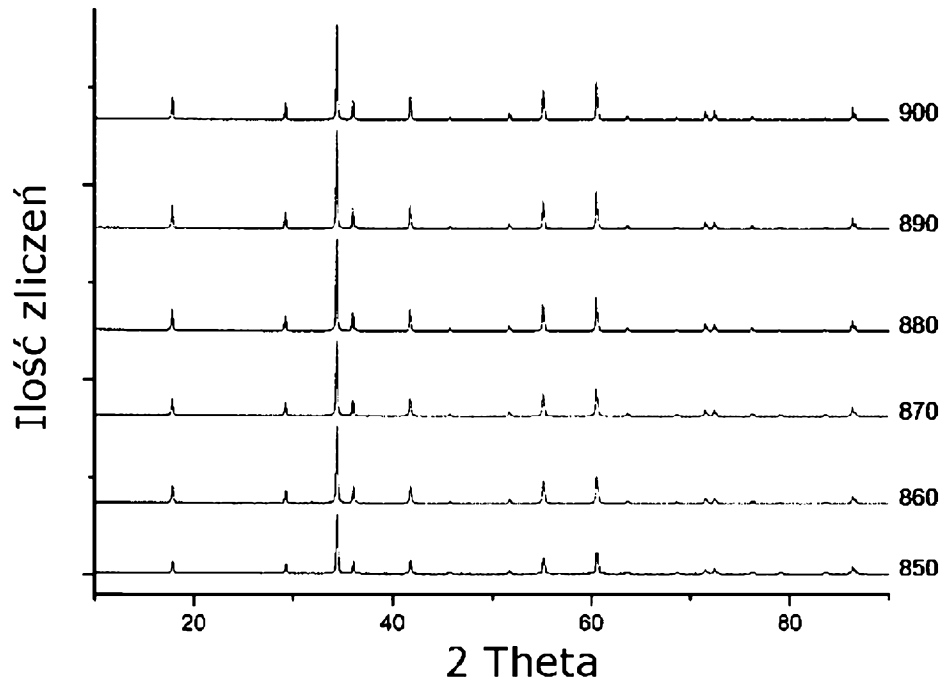


Fig. 3

PK/6187/JDN

28

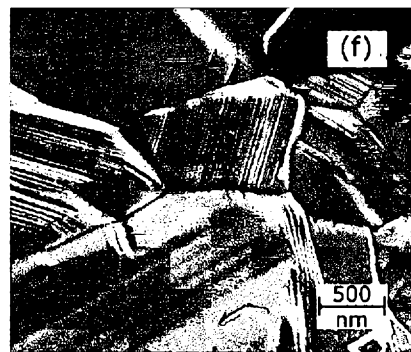
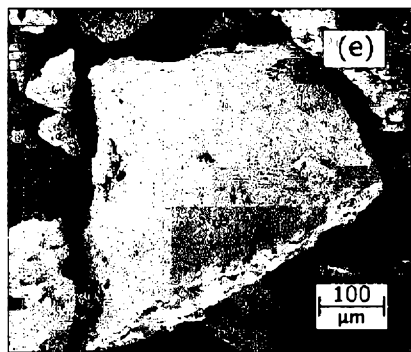
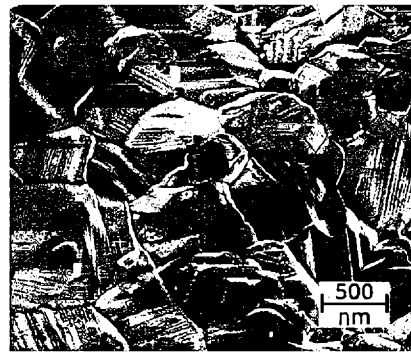
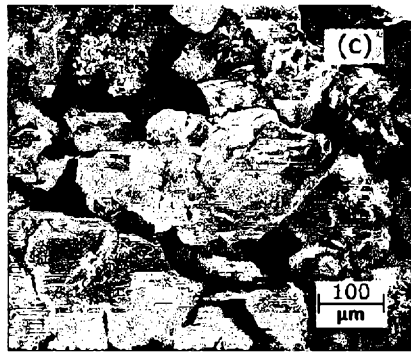
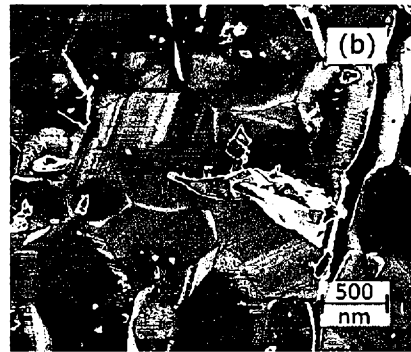
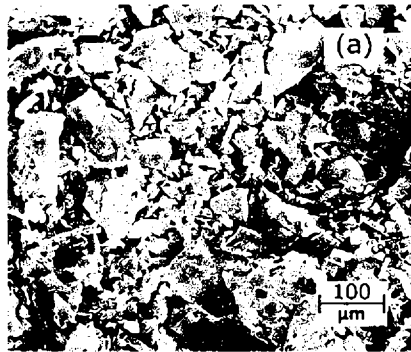


Fig. 4

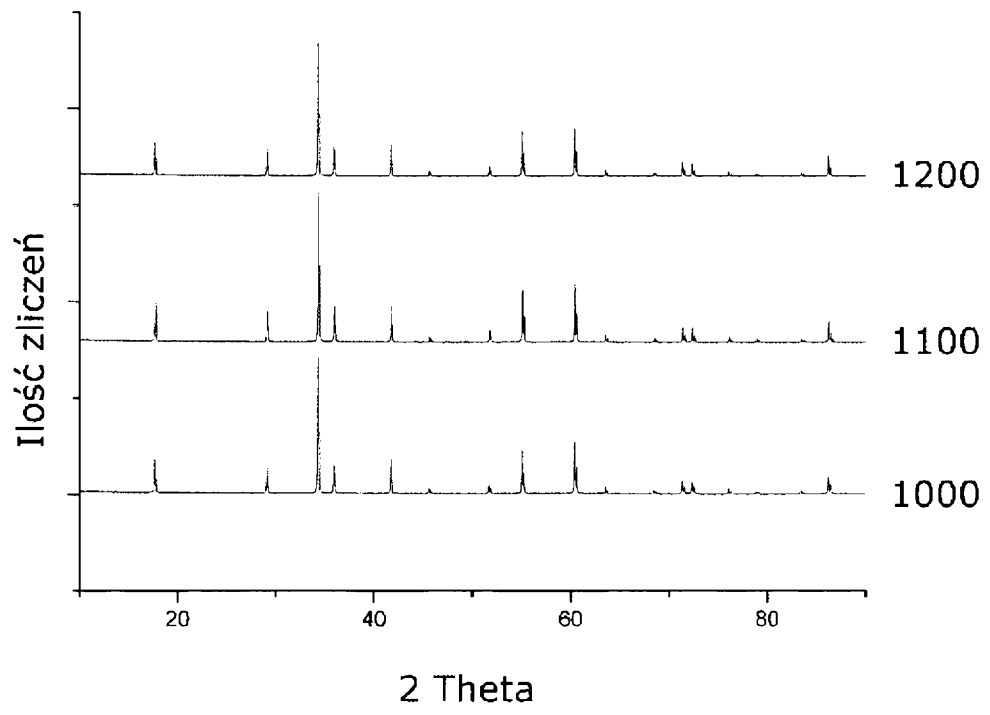


Fig. 5