

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2004-343

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. :

C 01 G 49/06

H 01 F 1/38

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.03.2004**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.10.2005**
(Věstník č. 10/2005)

(71) Přihlašovatel:

Univerzita Palackého, Olomouc, CZ

(72) Původce:

Zbořil Radek RNDr. PhD., Olomouc, CZ

Mašláň Miroslav Prof. RNDr. CSc., Těšetice, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Petr Soukup, Švédská 3, Olomouc, 77200

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob přípravy amorfního oxidu železitého

(57) Anotace:

Při způsobu přípravy amorfního oxidu železitého v práškové formě ze soli a komplexních sloučenin železa se zvolený prekursor po úpravě zajišťující vhodnou velikostní distribuci částic podrobení po zvolenou reakční dobu tepelnému rozkladu při v podstatě stabilní teplotě nižší než 350 °C, udržované v oblasti jeho minimální konverzní teploty, popřípadě při teplotě vyšší, ale zajišťující amorfní charakter vznikajícího oxidu železitého. Současně je zajišťován odvod sekundárně vznikajících plynných produktů.

Způsob přípravy amorfního oxidu železitého

Oblast techniky

Vynález spadá do oblasti chemického inženýrství a týká se způsobu přípravy amorfního oxidu železitého v práškové formě tepelným rozkladem solí a komplexních sloučenin železa v práškové formě.

Dosavadní stav techniky

K syntéze nanoprášků oxidu železitého jsou jako levný chemický materiál široce využívány soli železa. Ve vědecké literatuře byla popsána řada způsobů přípravy amorfního oxidu železitého, vycházejících z roztoků sloučenin železa, o kterých je referováno například v přehledovém článku „*Iron(III) oxides from thermal processes-synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications*“ [Zboril R., Mashlan M., Petridis D. : Chem. mater., 14, No.3 (2002) 969]. V závislosti na použité metodě syntézy se připravené nanočástice amorfního oxidu železitého liší svými velikostními, morfologickými a jinými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, jako jsou vlastnosti strukturní, magnetické, optické či katalytické. Tyto vlastnosti determinují využití předmětných nanočástic v oblasti katalýzy, sorpčně-purifikačních procesů, výroby nanopigmentů, magnetických materiálů, magnetických separačních procesů aj.

Je popsáno, že houbovité částice amorfního Fe_2O_3 o velikosti 3-5 nm byly připraveny mikrovlnným ozářením vodného roztoku $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s polyethylenglykolem a močovinou. Velké částice amorfního Fe_2O_3 o rozměru asi 25 nm byly syntetizovány při ultrazvukovém ozáření $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Sonochemickou syntézou

byly pak připraveny amorfni částice Fe_2O_3 z $\text{Fe}(\text{CO})_5$ v dekalinu. Aplikaci vnějšího magnetického pole je v tomto případě možné ovlivnit rozměr a tvar syntetizovaných částic. Je rovněž popsáno že nanoprášek amorfniho Fe_2O_3 o specifickém povrchu asi $200 \text{ m}^2/\text{g}$ byl připraven precipitací vodného roztoku $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ s močovinou a následnou dehydratací sraženiny. Z uvedeného přehledu je patrné, že žádný z uvedených způsobů nevyužívá termického rozkladu železitých a železnatých solí v práškové formě, což si klade za úkol předložený vynález. Pokud se týká průmyslové výroby amorfniho oxidu železitého, tak není z dostupných pramenů známo, že by byla do současné doby realizována.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody známých syntéz řeší do značné míry způsob přípravy amorfniho oxidu železitého v práškové formě ze solí a komplexních sloučenin železa, jehož podstata spočívá v tom, že zvolený prekurzor je po úpravě zajišťující vhodnou velikostní distribuci jeho částic podroben po zvolenou reakční dobu tepelnému rozkladu při v podstatě stabilní teplotě nižší než 350°C a udržované v oblasti jeho minimální konverzní teploty, popřípadě při teplotě vyšší, ale zajišťující amorfni charakter vznikajícího oxidu železitého, přičemž je současně zajišťován odvod sekundárně vznikajících plynných produktů.

Další podstatou vynálezu je, že prekurzor je vybrán ze skupiny železnatých a železitých solí karboxylových kyselin, včetně jejich hydrátů, ve výhodném provedení ze skupiny šťavelanů nebo octanů.

Při variantním řešení je prekurzor vybrán ze skupiny komplexních sloučenin dvojmocného nebo trojmocného železa, včetně jejich hydrátů, ve výhodném provedení ze skupiny ferrokyanid amonný nebo ferrokyanid železitý nebo kyselina hexakynoželeznatá.

Také je podstatou vynálezu, že úprava prekursoru před vlastním tepelným rozkladem je prováděna buď rekrytalizací nebo homogenizací nebo drcením nebo mletím.

Konečně je podstatou vynálezu, že po ukončení tepelného rozkladu je v případě neúplného zreagování prekursoru prováděna postprocesní separace nanočástic amorfního oxidu železitého od zbytků prekursoru, a to ve výhodném provedení rozpuštěním prekursoru ve vodě s následnou filtrací či ultracentrifugální separací amorfního oxidu železitého a jeho usušením při nízké teplotě.

Novým způsobem přípravy amorfního oxidu železitého podle vynálezu se dosahuje nového a vyššího účinku v tom, že tento typ termických rozkladů představuje novou cestu syntézy amorfního nanoprášku Fe_2O_3 s rozměrem částic v řádu jednotek nanometrů, a to při dosažení požadované chemické čistoty, velikostní distribuce a amorfního charakteru.

Příklady provedení vynálezu

Pro přípravu nanoprášku termickým rozkladem se zvolí vhodný práškový prekursor ze skupiny solí a komplexních sloučenin železa, teplota jehož rozkladu je nižší než 350°C . Jedná se především o výběr ze železnatých a železitých solí karboxylových kyselin, například šťavelanů či octanů, včetně jejich hydrátů nebo komplexních sloučenin dvojmocného i trojmocného železa, například ferrokyanidu amonného, ferrokyanidu železitého nebo kyseliny hexakynoželeznaté, včetně jejich hydrátů. Následně se prekursor upravuje za účelem dosažení vhodné velikostní distribuce jeho částic, a to například rekrytalizací, homogenizací, drcením či mletím. Upravený prekursor je vsazen do vhodné nádoby, například porcelánové mísy, a poté je umístěn do pece, zajišťující jednak stabilitu zvolené reakční teploty po celou dobu trvání syntézy a jednak odvod plynných produktů. Teplota syntézy je volena

v blízkosti minimální konverzní teploty prekursoru, která je například u šťavelanu železnatého 150°C nebo ferrokyanidu železitého 250°C, nebo je volena vyšší avšak tak, aby byl zabezpečen amorfni charakter produktu. Velikost reakční teploty pak ovlivňuje velikostní distribuci částic produktu.

Syntéza prekursoru probíhá při zvolené reakční teplotě po zvolenou reakční dobu, jejíž délka ovlivňuje stupeň konverze prekursoru a současně spoluurčuje velikostní distribuci částic finálního amorfniho oxidu železitého. Vlastní syntéza je pak ukončena snížením teploty pod minimální konverzní teplotu prekursoru, což se obvykle realizuje vyjmutím reakční nádoby z pece. Po ukončení syntézy se v reakční směsi nachází nanočástice amorfniho oxidu železitého s velikostní distribucí určenou velikostí částic prekursoru, reakční teplotou a dobou.

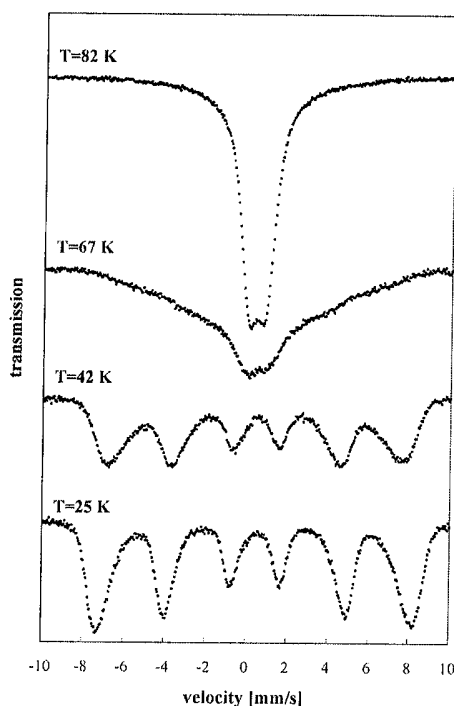
V případech, kdy volbou reakčních podmínek nedojde k úplnému zreagování prekursoru, a tedy je stupeň konverze nižší než 100%, je nutno provést postprocesní separaci nanočástic amorfniho oxidu železitého od zbytků prekursoru, například pro směs šťavelanu železnatého a amorfniho oxidu železitého lze využít rozpuštění prekursoru ve vodě s následnou filtrační či ultracentrifugační separací amorfniho Fe_2O_3 a jeho sušením při nízké teplotě.

Jako ilustrativní příklad ověření výsledků přihlašovaného vynálezu v praxi je uváděna příprava nanočástic amorfniho oxidu železitého tepelným rozkladem práškového ferrokyanidu železitého – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, tzv. berlínské modři, na vzduchu při teplotě 250 °C.

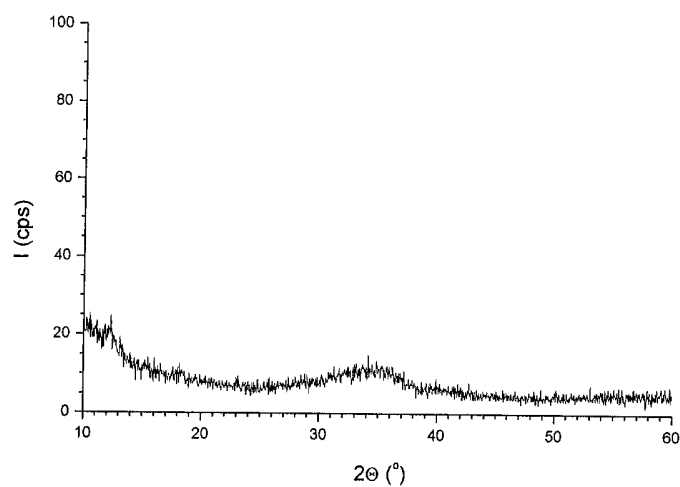
Chemické složení a čistota syntetizovaného produktu bylo analyzováno metodami rentgenové fluorescence (XRF), Mössbauerovy spektroskopie na jádrech ^{57}Fe , CHN elementární a termogravimetrické (TG) analýzy. Výsledky XRF potvrzují chemické složení odpovídající Fe_2O_3 s čistotou vyšší než 99%. Mössbauerovo spektrum měřené při pokojové teplotě vykazuje hyperjemné parametry ($\text{IS}_1=0,34$ mm/s, $\text{IS}_2=0,33$ mm/s, $\text{QS}_1=1,06$ mm/s, $\text{QS}_2=0,61$ mm/s) charakteristické pro Fe^{3+}

v amorfním Fe_2O_3 . [van Diepen A.M., Popma T.J.A.: *J. Phys. Colloque (Paris) C6*, **37**, (1976) 755] Nízká teplota (méně než 70 K) a úzký interval magnetického přechodu, jež jsou typickými znaky amorfního oxidu železitého [Heiman N., Kazama N.S.: *J. Appl. Phys.*, **50**, (1979) 7633] jsou demonstrovány prostřednictvím nízkoteplotních Mössbauerových spekter (20-90 K) na obr.1. CHN analýza ukázala, že souhrnný obsah C, H a N ve finálním produktu je nižší než 0,5%. TG analýza $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ byla provedena v intervalu 25-500 °C s teplotním nárůstem 1°C/min. a stanovený celkový úbytek hmotnosti 34,9% odpovídá tvorbě Fe_2O_3 (teor. úbytek 35.0%)

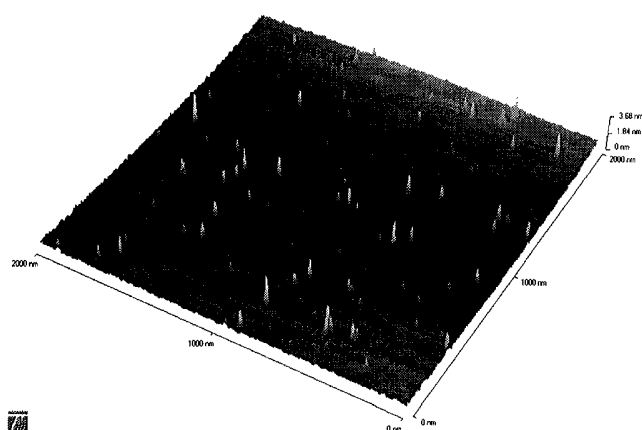
Amorfní charakter, tj. absenci vnitřní krystalické struktury, potvrzuje také rentgenový difrakční záznam (obr.2). Rozměry částic finálního produktu byly ohodnoceny pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) a měření specifické plochy povrchu BET metodou. Na obr. 3 je uveden AFM snímek nanočástic amorfního Fe_2O_3 , jejichž velikost leží v intervalu 1,1-3,3 nm a maximum velikostní distribuce (modus) je 1,1 nm. Stanovená plocha povrchu BET metodou 410 m²/g.



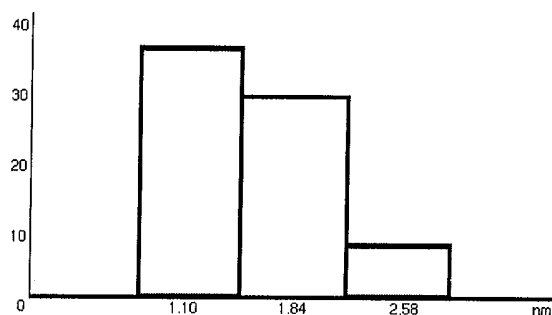
Obr.1.: Mössbauerova spektra nanočástic amorfního oxidu železitého měřená při teplotách.



Obr.2.: Rentgenový difrakční záznam nanopráškového amorfního oxidu železitého.



(a)



(b)

Obr.3.: AFM snímek nanočástic amorfního oxidu železitého (a) a distribuce jejich velikostí (vertikální dimenze) (b).

Změnou krystalinity prekursoru byla pozměněna velikost částic amorfního Fe_2O_3 , přičemž byla experimentálně potvrzena nepřímá úměrnost mezi změnou vertikální dimenze částic a jejich specifické plochy povrchu, což svědčí o kulovitém tvaru nanočástic připravených z $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (Tab.1).

Tabulka 1.: Závislost vertikální dimenze nanočástic amorfního Fe_2O_3 změřené pomocí AFM a specifického povrchu částic na střední velikosti částic výchozího $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

střední velikost výchozího $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ [nm]	modus vertikální dimenze finálního Fe_2O_3 [nm]	specifická plocha povrchu finálního Fe_2O_3 [m ² /g]
70	2,2	200
30	1,2	410

Průmyslová využitelnost

Způsob přípravy amorfního oxidu železitého podle vynálezu lze s výhodou využít při výrobě nanočástic amorfního oxidu železitého využívaných pro katalytické, sorpčně-purifikační, pigmentační a jiné účely. Vynález je rovněž využitelný při výrobě nanočástic amorfního oxidu železitého sloužících jako výchozí materiál pro přípravu nanočástic jiných nanostrukturovaných a strukturovaných polymorfů oxidu železitého rekrystalizací.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy amorfního oxidu železitého v práškové formě ze solí a komplexních sloučenin železa, **vyznačující se tím**, že zvolený prekurzor je po úpravě zajišťující vhodnou velikostní distribuci jeho částic podroben po zvolenou reakční dobu tepelnému rozkladu při v podstatě stabilní teplotě nižší než 350°C a udržované v oblasti jeho minimální konverzní teploty, popřípadě při teplotě vyšší, ale zajišťující amorfni charakter vznikajícího oxidu železitého, přičemž je současně zajišťován odvod sekundárně vznikajících plynných produktů.
2. Způsob přípravy amorfního oxidu železitého v práškové formě podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že prekurzor je vybrán ze skupiny železnatých a železitých solí karboxylových kyselin, včetně jejich hydrátů.
3. Způsob přípravy amorfního oxidu železitého v práškové formě podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že prekurzor je vybrán ze skupiny šťavelanů nebo octanů.
4. Způsob přípravy amorfního oxidu železitého v práškové formě podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že prekurzor je vybrán ze skupiny komplexních sloučenin dvojmocného nebo trojmocného železa, včetně jejich hydrátů.
5. Způsob přípravy amorfního oxidu železitého v práškové formě podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že prekurzor je vybrán ze skupiny ferrokyanid amonný nebo ferrokyanid železitý nebo kyselina hexakyanoželeznatá.
6. Způsob přípravy amorfního oxidu železitého v práškové formě podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že úprava prekurzoru před vlastním tepelným rozkladem je prováděna buď rekrystalizací nebo homogenizací nebo drcením nebo mletím.

7. Způsob přípravy amorfního oxidu železitého v práškové formě podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že po ukončení tepelného rozkladu je v případě neúplného zreagování prekursoru prováděna postprocesní separace nanočástic amorfního oxidu železitého od zbytků prekursoru.
8. Způsob přípravy amorfního oxidu železitého v práškové formě podle některého z nároku 7, **vyznačující se tím**, že separace je prováděna rozpuštěním prekursoru ve vodě s následnou filtrací či ultracentrifugální separací amorfního oxidu železitého a jeho usušením při nízké teplotě.