

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236005**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **405139**

(22) Data zgłoszenia: **26.08.2013**

(51) Int.Cl.

C01G 9/02 (2006.01)

C01G 49/06 (2006.01)

C01G 25/02 (2006.01)

C01G 3/02 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(54) **Sposób otrzymywania nanostrukturalnego tlenku cynku, żelaza, cyrkonu albo miedzi**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.03.2015 BUP 05/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2020 WUP 19/20

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARCIN BANACH, Pałacznica, PL
JOLANTA PULIT, Alwernia, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Krekora

PL 236005 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanostrukturalnego tlenku cynku, żelaza, cyrkonu albo miedzi oraz nanostrukturalne tlenki cynku, żelaza, cyrkonu albo miedzi otrzymane tym sposobem.

Dzięki zwiększonemu stosunkowi powierzchni do objętości, tlenki metali w postaci nanokrystalicznej charakteryzują się bardziej użytecznymi właściwościami w porównaniu do właściwości tlenków metali występujących w skali makro. Wiąże się to z wyższą aktywnością chemiczną nanotlenków, dzięki czemu znajdują one zastosowanie w różnych gałęziach nauki i przemysłu.

Tlenek cynku jest szeroko stosowany w różnych dziedzinach przemysłu, takich jak barwiarstwo, lakiernictwo, elektronika, farmacja i kosmetyka. Tlenek cynku przede wszystkim stanowi świetny materiał bielący. Dodatkowo posiada właściwości antybakteryjne i przyspieszające gojenie się ran oraz stanowi efektywną barierę dla promieniowania ultrafioletowego, dzięki czemu stosuje się go w produkcji powłok okularów przeciwsłonecznych.

Jedną z metod otrzymywania tlenku cynku w postaci nanokrystalicznej podaje opis patentowy US20110002970. Metoda zakłada przeprowadzenie kilku etapów procesu. W pierwszej kolejności należy rozpuścić prekursor cynku, np. octan cynku w odpowiednim rozpuszczalniku, którym może być dimetyloformamid. Następnie, po sporządzeniu alkoholowego roztworu mocnej zasady (wodorotlenku sodu), w warunkach ciągłego mieszania dodaje się go powoli do przygotowanego roztworu prekursora. W dalszej kolejności dodaje się aceton i wytrącony biały osad oddziela się poprzez dekantację i odwirowanie. Produkt suszy się w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu. Niedoskonałością powyższej metody jest skomplikowana preparatyka oraz użycie organicznych rozpuszczalników, co wpływa szkodliwie na środowisko naturalne.

Duży potencjał aplikacyjny mają tlenki żelaza. Przede wszystkim stosowane są jako pigmenty nieorganiczne, ale pełnią również rolę katalizatorów i prekursorów w syntezach ferrytowych. Poprzez zmianę parametrów prowadzenia procesów otrzymywania tlenków żelaza, można wpływać na właściwości fizykochemiczne determinujące ich późniejszą aplikację, tj. na rozmiar, kolor, gęstość, porowatość i kształt cząstek. Nanotlenki żelaza przyjmują barwę od żółtej poprzez czerwoną do brązowej. Kolor uzależniony jest od rozmiaru nanocząstek i ich kształtu. Wraz ze wzrostem wielkości nanocząstek, obserwuje się głębszą i ciemniejszą barwę.

W opisie patentowym EP1814825 podana jest dwuetapowa metoda otrzymania nanotlenku żelaza. Proces polega na sporządzeniu roztworu jonów żelaza ustaleniu jego pH na poziomie wartości 1,5. Roztwór pozostawia się w temperaturze ok. 55°C na czas 14 dni w celu zajścia procesu hydrolizy. Poprzez dalszą regulację temperatury i wartości pH, możliwe jest manipulowanie wielkością nanocząstek. Autorzy podają, iż otrzymano cząstki nanotlenku żelaza w rozmiarze od 2 do 500 nm.

Tlenek cyrkonu znalazł szerokie zastosowanie przede wszystkim w przemyśle barwiarskim. Materiał ten wykazuje świetne właściwości pokrywające cząstki pigmentów, dzięki czemu zabarwienie produktów jest trwałe. Ponadto, tlenek cyrkonu wykorzystywany jest w produkcji materiałów polerujących, gdyż cechują go wysoka twardość, odporność na ścieranie i niska przewodność cieplna. Materiał ten jest szeroko stosowany w przemyśle ceramicznym. Tlenek cyrkonu występujący w rozmiarach nanometrycznych wykazuje lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu do formy makro, gdyż jest bardziej odporny na wysokie temperatury, które wpływają niszcząco na większość materiałów ceramicznych.

Znana jest, na przykład z opisu patentowego WO2003082742 metoda otrzymywania nanotlenku cyrkonu poprzez zmieszanie roztworu chlorku cyrkonu sporządzonego w glikolu etylenowym z roztworem wodorotlenku sodu, w warunkach podwyższonej temperatury do ok. 150°C i ciągłego mieszania. Otrzymany osad wodorotlenku cyrkonu oddzielono poprzez dekantację i pozostawiono do ostudzenia w temperaturze pokojowej. Następnie, do osadu dodano wodę i poddano działaniu ultradźwięków przez ok. 15 minut. W ostatnim etapie supernatant z nad osadu odwirowano otrzymując galaretowaty osad tlenku cyrkonu o rozmiarach cząstek od 80 do 300 nm. Niedoskonałością metody jest wieloetapowość procesu i konieczność stosowania organicznego rozpuszczalnika, jakim jest glikol etylenowy, który stanowi zagrożenie toksykologiczne dla organizmów żywych.

Tlenek miedzi, z uwagi na swoje brązowo-czarne zabarwienie, jest szeroko stosowany w przemyśle barwiarskim, głównie jako barwnik szkła i porcelany. Może również pełnić rolę składnika past ściernych i polerujących. Tlenek miedzi charakteryzuje się wysoką przewodnością cieplną, dzięki czemu może pełnić funkcję nośnika ciepła. Rozdrobniony do postaci nanometrycznej wykazuje wyższą przewodność cieplną niż powszechnie stosowane nośniki ciepła.

W opisie patentowym WO2012155931 opisany jest sposób otrzymywania nanotlenku miedzi poprzez traktowanie oleinianu miedzi umieszczonego na szkiełku zegarkowym promieniowaniem mikrofalowym przez 15 minut. Następnie, zawartość szkiełka zegarkowego dwukrotnie przemyto acetonem i heksanem. Otrzymany osad zdyspergowano w heksanie, a w toku badań potwierdzono obecność nanocząstek tlenku miedzi o rozmiarze od 10 do 129 nm.

W publikacji M. A. Moghri Moazzen et al. pt. „Synthesis and Characterization of Nano-Sized Hexagonal and Spherical Nanoparticles of Zinc Oxide”, JNS 2 (2012) 295–300 przedstawiony został sposób otrzymywania nanometrycznego tlenku cynku.

Sposób prezentowany w publikacji polega na zmieszaniu roztworu soli cynku (dwuwodnego octanu cynku) z roztworem wodorotlenku sodu, filtracji i przemywaniu precypitatu wodą dejonizowaną i alkoholem etylowym, jego suszeniu w 100°C przez 5 godzin i ostatecznie kalcynacji powstałego po suszeniu proszku prekursora tlenku w 250°C przez 3 godziny.

Z publikacji R. Al-Gaashani et al. pt. „XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods”, Ceramics International 39 (2013) 2283–2292, znane są trzy warianty metody otrzymywania nanocząstek tlenku cynku, pozwalające otrzymać nanocząstki, nanokwiaty oraz nanopręty ZnO:

- zmieszanie roztworu chlorku cynku z roztworem wodorotlenku sodu (1 h), umieszczenie zawiesiny w kolbie płaskodennej i ogrzewanie jej przez 2 minuty w kuchence mikrofalowej Sanyo EM-G430 przy 1000 W, filtrowanie i wirowanie zawiesiny (4000 rpm, 10 min), przemywanie osadu wodą dejonizowaną i alkoholem etylowym, suszenie osadu w 60°C przez 24 godziny i następnie jego kalcynacja w 300°C przez 2 godziny;
- zmieszanie roztworu azotanu cynku z roztworem wodorotlenku sodu oraz pirydyną (2 h), umieszczenie zawiesiny w kolbie płaskodennej i ogrzewanie jej przez 2 minuty w kuchence mikrofalowej Sanyo EM-G430 przy 1000 W, wirowanie zawiesiny (4000 rpm, 10 min), przemywanie osadu wodą dejonizowaną i alkoholem etylowym, suszenie osadu w 60°C przez 24 godziny;
- zmieszanie roztworu octanu cynku z roztworem wodorotlenku sodu (1 h), umieszczenie zawiesiny w kolbie płaskodennej i ogrzewanie jej przez 5 minut („duration on/off”) w kuchence mikrofalowej Sanyo EM-G430 przy 1000 W, wirowanie zawiesiny (4000 rpm, 5 min), przemywanie osadu wodą dejonizowaną i alkoholem etylowym, suszenie osadu w 60°C przez 24 godziny i następnie jego kalcynacja w 500°C przez 2 godziny.

Z publikacji Thanakorn Wirunmongkol, Narongchai O-Charoen, and Sorapong Pavasupree, „Simple Hydrothermal Preparation of Zinc Oxide Powders Using Thai Autoclave Unit”, Energy Procedia 34 (2013) 801–807, znany jest sposób otrzymywania nanostrukturalnego tlenku cynku metodą hydrotermalną przy użyciu autoklawu, który polega na tym, że wodny roztwór 0,5 mol/dm³ Zn(NO₃)₂ · 6H₂O miesza się z odpowiednią ilością 1 albo 5 mol/dm³ roztworu NaOH, w celu otrzymania stosunku molowego Zn(NO₃)₂ · 6H₂O : NaOH równego 1 : 2 albo 1 : 10. pH mieszaniny reakcyjnej jest wysoce zasadowe – pH ok. 14. Mieszaninę umieszcza się w autoklawie ze stali nierdzewnej wyłożonej teflonem, który został zbudowany na Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) w Tajlandii. Reakcję hydrotermalną prowadzono w 60°C przez 6 godzin. Otrzymany produkt filtrowano, przemywano wodą dejonizowaną i suszono. Produktem były mikrometryczne kryształy ZnO w postaci pryzmatów lub kwiatów (zbiory pryzmatów).

Z publikacji Katragadda Suresh Babu, et al. pt.: „Hydrothermal Synthesis of Hydrated Zinc Oxide Nanoparticles and its Characterization”, Chem Sci Trans., May 2013, 2(S1), pp S33–S36 znany jest sposób otrzymywania cząstek tlenku cynku polegający na zmieszaniu w formie stałej soli stanowiącej źródło jonów cynku oraz wodorotlenku sodu, a następnie rozpuszczeniu mieszaniny w wodzie. Zmieszanie surowców w formie stałej prowadzi do miejscowych reakcji topochemicznych i niekontrolowanego strącania wodorotlenku cynku już na powierzchni ziaren soli. Dodatkowo w prezentowanej metodzie zastosowano około 15-krotny nadmiar wodorotlenku sodu, co powoduje, że pH mieszaniny reakcyjnej osiąga wartość około 14.

Sposób otrzymywania nanostrukturalnego tlenku cynku, żelaza, cyrkonu albo miedzi według wynalazku charakteryzuje się tym, że wodny roztwór soli azotanu (V) cynku, azotanu (V) żelaza (III), chlorku cyrkonu lub siarczanu (VI) miedzi (II) o stężeniu od 0,01 do 0,5 mol/dm³ miesza się z wodnym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu od 1 do 3 mol/dm³ w ilości stanowiącej stosunek molowy tego związku do jonów metalu od 0,5 : 1 do 2 : 1, a następnie taką mieszaninę ogrzewa się od temperatury 100° do 250°C i utrzymuje się w tej temperaturze od 1 minuty do 60 minut w zamkniętym naczyniu

w reaktorze ciśnieniowym pod ciśnieniem od 1 do 20 bar, po czym filtruje się, a otrzymany osad przeemywa wodą i suszy.

Proces polega na zmieszaniu wodnego roztworu soli metalu z wodnym roztworem wodorotlenku sodu. Następuje strącenie wodorotlenku metalu. Mieszaninę przenosi się do naczynia ze stali nierdzewnej, który można umieścić w reaktorze ciśnieniowym w celu zajścia dehydratacji i otrzymania tlenku metalu. Proces prowadzi się w temperaturach powyżej 100°C i w warunkach podwyższonego ciśnienia, które wytwarzane jest w wyniku ogrzania mieszaniny reakcyjnej.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład 1

Do 180 cm³ wodnego roztworu sześciowodnego azotanu (V) cynku o stężeniu 0,1 mol/dm³ dodano mieszając 18 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm³, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się wodorotlenku cynku. Mieszaninę przeniesiono do zamkniętego naczynia ze stali nierdzewnej i umieszczono w reaktorze ciśnieniowym. Ogrzano ją do temperatury 160°C i utrzymywano w niej przez 30 minut. Po osiągnięciu zadanej temperatury, ciśnienie mieszaniny wynosiło 4 bary. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku cynku, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 30°C, otrzymano proszek nanotlenku cynku o rozmiarach cząstek od 20 do 120 nm.

Przykład 2

Do 180 cm³ wodnego roztworu sześciowodnego azotanu (V) cynku o stężeniu 0,1 mol/dm³ dodano mieszając 18 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm³, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się wodorotlenku cynku. Mieszaninę przeniesiono do naczynia ze stali nierdzewnej i umieszczono w reaktorze ciśnieniowym. Ogrzano ją do temperatury 200°C i utrzymywano w niej przez 30 minut. Po osiągnięciu zadanej temperatury, ciśnienie mieszaniny wynosiło 14 barów. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku cynku, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 30°C, otrzymano proszek nanotlenku cynku o rozmiarach od 20 do 80 nm.

Przykład 3

Do 180 cm³ wodnego roztworu dziewięciowodnego azotanu (V) żelaza (III) o stężeniu 0,1 mol/dm³ dodano mieszając 18 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 3 mol/dm³, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się wodorotlenku żelaza. Mieszaninę przeniesiono do naczynia ze stali nierdzewnej i umieszczono w reaktorze ciśnieniowym. Ogrzano ją do temperatury 160°C i utrzymywano w niej przez 30 minut. Po osiągnięciu zadanej temperatury, ciśnienie mieszaniny wynosiło 4 bary. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku żelaza, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym. Po wysuszeniu w temperaturze 60°C, otrzymano proszek nanotlenku żelaza o rozmiarach około 50 nm.

Przykład 4

Do 180 cm³ wodnego roztworu ośmiowodnego chlorku cyrkonu o stężeniu 0,1 mol/dm³ dodano mieszając 18 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm³, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się wodorotlenku cyrkonu. Mieszaninę przeniesiono do naczynia ze stali nierdzewnej i umieszczono w reaktorze ciśnieniowym. Ogrzano ją do temperatury 120°C i utrzymywano w niej przez 30 minut. Po osiągnięciu zadanej temperatury, ciśnienie mieszaniny wynosiło 1 bar. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku cyrkonu, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 40°C, otrzymano proszek nanotlenku cyrkonu o rozmiarach ok. 20 nm.

Przykład 5

Do 180 cm³ wodnego roztworu ośmiowodnego chlorku cyrkonu o stężeniu 0,1 mol/dm³ dodano mieszając 18 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm³, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się wodorotlenku cyrkonu. Mieszaninę przeniesiono do naczynia ze stali nierdzewnej i umieszczono w reaktorze ciśnieniowym. Ogrzano ją do temperatury 160°C i utrzymywano w niej przez 30 minut. Po osiągnięciu zadanej temperatury, ciśnienie mieszaniny wynosiło 5 barów. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku cyrkonu, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 40°C, otrzymano proszek nanotlenku cyrkonu o rozmiarach ok. 30 nm.

Przykład 6

Do 180 cm³ wodnego roztworu pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II) o stężeniu 0,1 mol/dm³ dodano mieszając 18 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm³, w wyniku czego

zaobserwowano wytrącenie się wodorotlenku miedzi. Mieszaninę przeniesiono do naczynia ze stali nierdzewnej i umieszczono w reaktorze ciśnieniowym. Ogrzano ją do temperatury 120°C i utrzymywano w niej przez 30 minut. Po osiągnięciu zadanej temperatury, ciśnienie mieszaniny wynosiło 1 bar. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku miedzi, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną w ilości dwukrotnie większej w stosunku do początkowej objętości mieszaniny reakcyjnej. Po wysuszeniu w temperaturze 40°C, otrzymano proszek nanotlenku miedzi charakteryzujący się wydłużonymi cząstkami o rozmiarze ok. 50 nm.

Przykład 7

Do 180 cm³ wodnego roztworu pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II) o stężeniu 0,1 mol/dm³ dodano mieszając 18 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm³, w wyniku czego zaobserwowano wytrącenie się wodorotlenku miedzi. Mieszaninę przeniesiono do naczynia ze stali nierdzewnej i umieszczono w reaktorze ciśnieniowym. Ogrzano ją do temperatury 200°C i utrzymywano w niej przez 30 minut. Po osiągnięciu zadanej temperatury, ciśnienie mieszaniny wynosiło 12 barów. W wyniku ogrzewania, otrzymano suspensję nanotlenku miedzi, którą następnie przefiltrowano na sączku nitrocelulozowym i przemyto wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 40°C, otrzymano proszek nanotlenku miedzi o rozmiarach około 30 nm.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania nanostrukturalnego tlenku cynku, żelaza, cyrkonu albo miedzi, **znamienny tym**, że wodny roztwór soli azotanu (V) cynku, azotanu (V) żelaza (III), chlorku cyrkonu lub siarczanu (VI) miedzi (II) o stężeniu od 0,01 do 0,5 mol/dm³ miesza się z wodnym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu od 1 do 3 mol/dm³ w ilości stanowiącej stosunek molowy tego związku do jonów metalu od 0,5 : 1 do 2 : 1, a następnie taką mieszaninę ogrzewa się od temperatury 100° do 250°C i utrzymuje się w tej temperaturze od 1 minuty do 60 minut w zamkniętym naczyniu w reaktorze ciśnieniowym pod ciśnieniem od 1 do 20 bar, po czym filtruje się, a otrzymany osad przemywa wodą i suszy.