

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **205845**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **369320**

(22) Data zgłoszenia: **28.07.2004**

(51) Int.Cl.

C25B 1/00 (2006.01)

C01G 3/02 (2006.01)

C01G 49/02 (2006.01)

C01G 9/02 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania mikro i nanocząstek tlenków metali

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

06.02.2006 BUP 03/06

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.06.2010 WUP 06/10

(73) Uprawniony z patentu:

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

IM. STANISŁAWA STASZICA, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

BARBARA STYPUŁA, Kraków, PL

JACEK BANAŚ, Kraków, PL

**TADEUSZ HABDANK-WOJEWÓDZKI,
Kraków, PL**

HALINA KRAWIEC, Miechów, PL

MARIA STAROWICZ, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Barbara Kopta

PL 205845 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mikro i nanocząstek tlenków metali zwłaszcza tlenków miedzi.

Ze względu na unikalne właściwości magnetyczne, elektryczne, optyczne i katalityczne nanocząstek tlenków miedzi wzrosło zainteresowanie ich otrzymywaniem.

Dotychczas znane są metody otrzymywania tlenków miedzi przez termiczny rozkład soli miedzi w stanie stałym, jednak ich cechą ujemną jest brak możliwości kontroli rozmiarów cząstek. Z literatury (Vorobyova i in. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects) znany jest sposób otrzymywania nanocząstek tlenku miedzi CuO przez reakcję pomiędzy oleinami miedzi II i NaOH. W układzie międzyfazowym octan-woda otrzymano brązowy koloidalny roztwór CuO w octanie. Znany jest także sposób otrzymywania nanocząstek tlenku miedzi na drodze solwotermicznej i sonochemicznej w różnych rozpuszczalnikach. Jako materiał wyjściowy stosowano octan miedzi. Proces ten wymaga kosztownych urządzeń ultradźwiękowych i stosowania ultradźwięków o wysokim natężeniu. Z amerykańskiego opisu patentowego nr 4 539 041 znany jest sposób otrzymywania nanostrukturalnych cząstek metali i tlenków poprzez redukcję soli, tlenków, hydroksytlenków w polialkoholach. Proces ten przebiega w następujących etapach: natychmiastowe całkowite rozpuszczanie, redukcja rozpuszczonych substancji przez rozpuszczone alkohole, nukleacja i wzrost cząstek. W opisie patentowym US 5759 230 przedstawiono metodę otrzymywania nanokrystalicznego proszku metali o rozmiarach od 1 -100 nm przez rozkład soli, tlenków i wodorotlenków w warunkach refluksu w polialkoholach. We wszystkich przedstawionych metodach wykorzystano reakcję w polarnych rozpuszczalnikach takich jak woda, alkohole. Wymiary otrzymanych nanocząstek mieściły się w granicach od kilku do tysiąca nm. Opis patentowy CA 2434198 przedstawia sposób otrzymywania nanocząstek metali i tlenków przez ogrzewanie związków metalu w rozpuszczalnikach niepolarnych, najlepiej węglowodorach w przedziale temperatur od 150 - 300°C w czasie 1 do 24 godzin. Wielkość otrzymanych cząstek mieści się w granicach 0,1 do 600 nm. Jako produkt wyjściowy w tej metodzie zalecane są wodorotlenki, metoksylany, mrówczany, octany, węglany i alkoholany, natomiast jako rozpuszczalniki stosowane są węglowodory, poliwęglowodory aromatyczne, alkilobenzeny, parafiny i cykloparafiny. Dobra rozpuszczalność produktu wyjściowego w rozpuszczalniku nie jest konieczna.

Istota otrzymywania mikro- i nanocząstek tlenków metali według wynalazku polega na anodowym roztwarzaniu metalu, podczas polaryzacji anodowej w alkoholowych roztworach soli, zwłaszcza roztworach chlorków metali alkalicznych, szczególnie etanolowych roztworach LiCl, przy stężeniu soli w roztworze 0,01 - 0,1 m oraz dodatku wody od 1 do 5% objętościowych, przy potencjałach anodowych w obszarze transpasywnego roztwarzania. W wyniku tego procesu otrzymuje się roztwór koloidalny nanocząstek tlenków metalu w alkoholowym rozpuszczalniku, przy czym rozmiary cząstek reguluje się wartością potencjału, długością czasu anodowej polaryzacji. Po oddzieleniu od rozpuszczalnika i wysuszeniu w atmosferze ochronnej otrzymuje się nanometryczny proszek tlenku metalu. Można również przeprowadzić proces redukcji roztworów alkoholianów lub tlenków do metalu przez wprowadzenia znanych reduktorów lub na drodze solwotermicznej, otrzymując nanoproszki metalu.

Proces zilustrowany jest wynikami badań, przedstawionymi na wykresach i zdjęciach (fig. 1 do fig. 7).

Przykład 1

Miedź podczas polaryzacji anodowej w 0,1 m etanolowym roztworze LiCl przechodzi do roztworu w formie alkoholianów o czym świadczy żółte zabarwienie roztworu i przebieg krzywych polaryzacyjnych. Proces ten uwidacznia się wzrostem gęstości prądu anodowego na krzywej polaryzacji LSV (rys. 1). Alkoholany w obecności wody ulegają hydrolizie tworząc nanocząstki tlenku miedzi w postaci roztworu koloidalnego. Roztwór przy zawartości wody 1% obj. zmienia zabarwienie na brunatny, przy czym odcień zabarwienia zależy od wielkości cząstek. Dla podanych warunków (0,1 m LiCl - C₂H₅OH + 1% obj. H₂O) i przy potencjale 0,8 V względem NEW, po upływie 2 godzin gęstość prądu anodowego ustaliła się na wartości 1,75 mA/cm² (fig. 2), a po upływie 1 godz. roztwór zabarwił się na kolor brunatny. Analiza SEM wykonana po 4 godzinach polaryzacji i po upływie 72 godzin od czasu polaryzacji wykazała obecność nanocząstek tlenku miedzi wielkości ok. 200 do ok. 2000 nm (fig. 3).

Przykład 2

W procesie polaryzacji anodowej miedzi w roztworze 0,1 m LiCl - C₂H₅OH + 3% obj. H₂O, przy potencjale 1,0 V względem NEW, w czasie 4 godzin otrzymano nanocząstki tlenku miedzi, których wielkość mieści się w przedziale od kilkudziesięciu do 600 nm (fig. 4).

Przykład 3

Żelazo, podczas polaryzacji anodowej w etanolowych roztworach LiCl, ulega roztwarzaniu w zakresie potencjałów powyżej 0,05 V (fig. 5). Podczas wytrzymywania próbki żelaza w 0,1 m roztworze 0,1 m LiCl - C₂H₅OH + 3% obj. H₂O, przy potencjale 0,6 V względem NEW, w czasie 4 godzin utworzył się roztwór koloidalny nanocząstek tlenku żelaza (fig. 6).

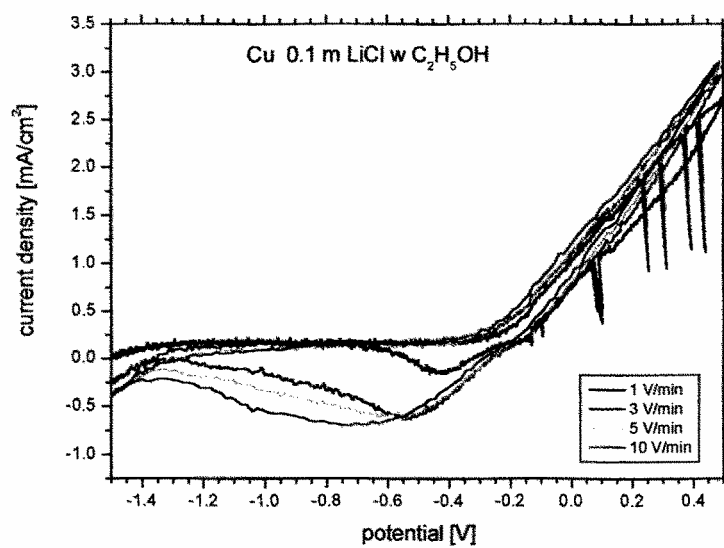
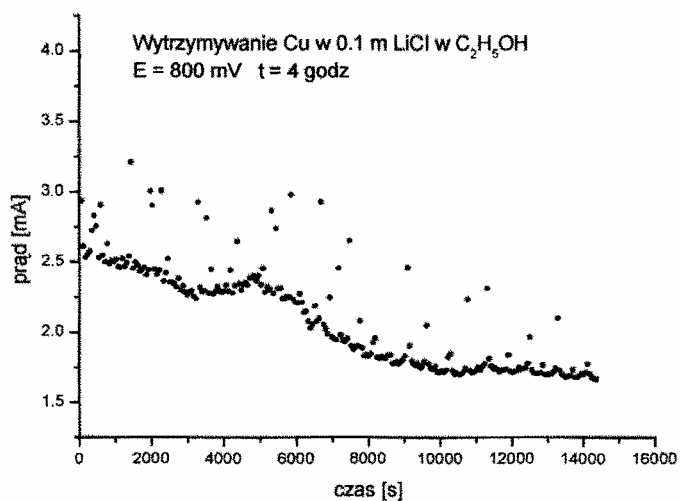
Przykład 4

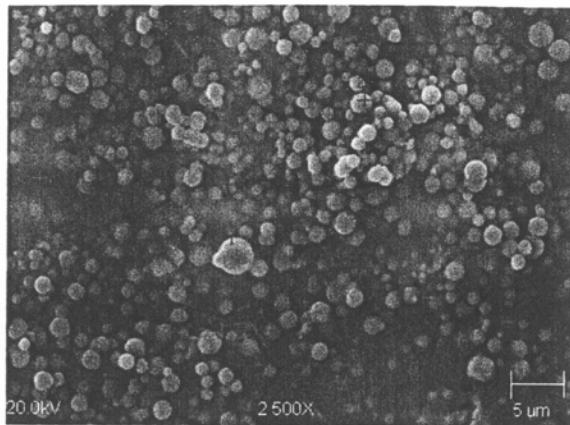
Podczas anodowego roztwarzania cynku w roztworze 0,1 m LiCl - C₂H₅OH + 3% obj. H₂O, (fig. 7) przy potencjale -0,6 V względem NEW, po upływie 1 godziny roztwór ulega zmętnieniu. Tworzy się biały, koloidalny roztwór tlenku cynku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mikro i nanocząstek tlenków metali wykorzystujący proces elektrochemiczny, **znamienny tym**, że roztwarza się anodowo metal, podczas polaryzacji anodowej w alkoholowych roztworach soli, zwłaszcza roztworach chlorków metali alkalicznych, przy stężeniu soli w roztworze 0,01 - 0,1 m oraz dodatku wody od 1 do 5% objętościowych, przy potencjałach anodowych w obszarze transpasywnego roztwarzania, w wyniku tego procesu otrzymuje się roztwór koloidalny nanocząstek tlenków metalu w alkoholowym rozpuszczalniku przy czym rozmiary cząstek reguluje się wartością potencjału, długością czasu anodowej polaryzacji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, jako alkoholowy roztwór soli stosuje się roztwór LiCl.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że potencjał anodowego roztwarzania dla miedzi wynosi powyżej 0,1 V, dla żelaza powyżej 0,05 V dla cynku powyżej (-1,0 V).
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po oddzieleniu od rozpuszczalnika i wysuszeniu w atmosferze ochronnej otrzymuje się nanometryczny proszek tlenku metalu.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przeprowadza się proces redukcji roztworów alkoholanych lub tlenków do metalu.

Rysunki

*fig1. Krzywe polaryzacji LSV**fig.2 Krzywa chronoamperometryczna LSV*



Punkt 1												
Elt.	Line	Intensity	Error	Gauss	Atomic	Conc		Error	Bkg	Bkg Error		
	MDL	(c/s)	2-sig	Fit	%			2-sig	Int (c/s)	2-sig	3-sig	
O	Ka	7.74	0.787	2.31	47.821	18.923	wt.%	1.924	0.62	0.223	1.179	
Cl	Ka	5.45	0.660	0.47	5.923	5.193	wt.%	0.629	1.48	0.344	0.709	
K	Ka	0.64	0.226	0.28	0.648	0.626	wt.%	0.221	0.86	0.262	0.555	
Cu	Ka	20.56	1.283	0.93	44.509	69.952	wt.%	4.363	0.74	0.243	1.792	
Pt	La	0.30	0.154	0.14	1.100	5.306	wt.%	2.748	0.34	0.165	6.350	
					100.000	100.000	wt.%					To-
tal												
Punkt-2												
Elt.	Line	Intensity	Error	Gauss	Atomic	Conc		Error	Bkg	Bkg Error		
	MDL	(c/s)	2-sig	Fit	%			2-sig	Int (c/s)	2-sig	3-sig	
O	Ka	8.09	0.804	2.34	47.972	19.297	wt.%	1.919	0.56	0.212	1.093	
Cl	Ka	8.50	0.825	0.67	8.497	7.574	wt.%	0.735	1.32	0.325	0.626	
K	Ka	0.53	0.206	0.09	0.502	0.493	wt.%	0.192	0.96	0.277	0.558	
Cu	Ka	20.85	1.291	0.96	41.854	66.870	wt.%	4.142	0.64	0.226	1.571	
Pt	La	0.34	0.166	0.21	1.176	5.766	wt.%	2.778	0.34	0.165	5.970	
					100.000	100.000	wt.%					Tot

Fig. 3 Zdjęcie SEM CuO z analizą EDS ($E = 0.8 \text{ V}$ w $0.1 \text{ m LiCl} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 1 \text{ \% H}_2\text{O}$, $t = 4 \text{ h}$)

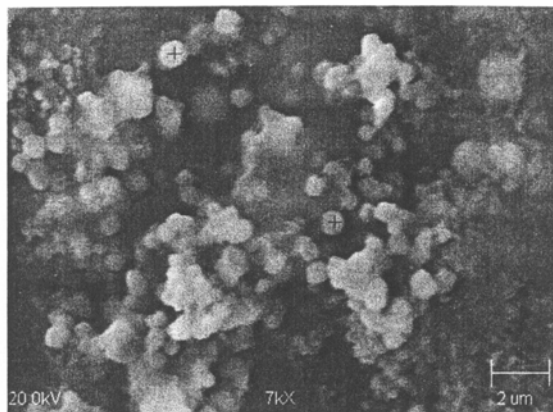


fig. 4 Zdjęcie SEM CuO ($E = 1.0 \text{ V}$ w $0.1 \text{ m LiCl} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 3\% \text{ H}_2\text{O}$, $t = 4 \text{ h}$)

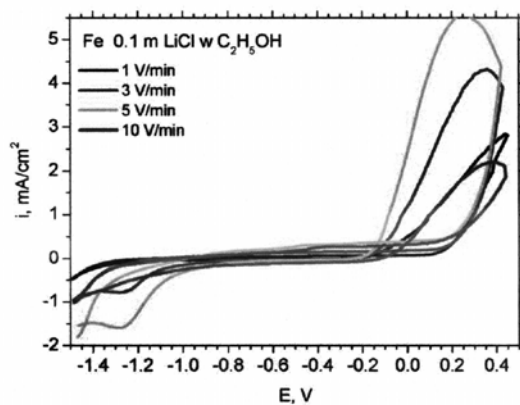


fig. 5 Krzywa polaryzacji żelaza



fig. 6 Zdjęcie TEM (FeO)

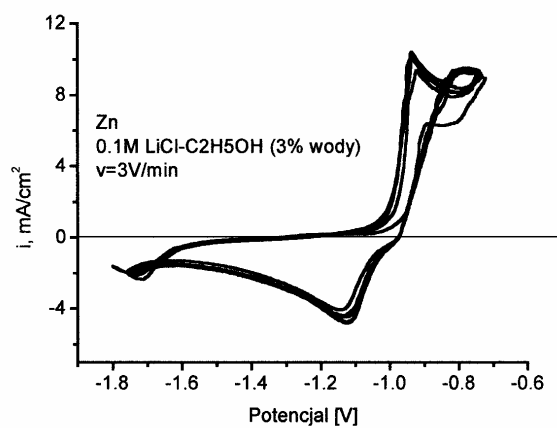


fig. 7 Krzywa polaryzacji cynku