RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **232775**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413966**

(22) Data zgłoszenia: **14.09.2015**

(51) Int.Cl.
B82Y 30/00 (2011.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania nanokompozytów TiO_2-SnO_2**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
27.03.2017 BUP 07/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.07.2019 WUP 07/19

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANNA MARIA MARZEC, Drożejowice, PL
ZBIGNIEW PĘDZICH, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 232775 B1

Opis wynalazku

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nanokompozytów TiO_2-SnO_2.

W stanie techniki znanych jest wiele metod syntez nanokompozytów TiO_2-SnO_2. Znane są również dwustopniowe metody wytwarzania nanomateriałów np. opublikowana przez S. Khoby Shendy, M. R. Vaezi, i T. Ebadzadeh (Synthesis of TiO_2/SnO_2 core shell nanocomposite via sol-gel method) w International Journal of Modern Physics: Conference Series, World Scientific Publishing Company, 5, 251–256 (2012).

Według znanego sposobu nanokompozyty TiO_2-SnO_2 wytwarza się metodą dwustopniową. W pierwszym etapie syntezuje się nanokrystaliczny TiO_2 metodą zol-żel połączoną z obróbką hydrotermalną otrzymanego żelu wodorotlenkowego. Jako prekursor stosuje się $Ti[(OCH(CH_3)_2)]_4$. Drugi etap syntezy nanokompozytu polega na wprowadzeniu nanocząstek SnO_2 do układu. W tym celu ich prekursor ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$), rozpuszcza się w wodzie destylowanej i wkrapla do roztworu koloidalnego sporządzanego przez zdyspergowanie TiO_2 w roztworze NH_4OH. Otrzymuje się w ten sposób białą zawiesinę, którą następnie miesza się, sączy, suszy i kalcynuje.

Znany sposób pozwala na wytwarzanie nanokompozytów TiO_2-SnO_2, jednakże nie umożliwia regulowania rozmiarów cząstek TiO_2, a tym samym wytwarzania nanokompozytów zawierających TiO_2 o różnej wielkości cząstek i różnym składzie fazowym (anataz/rutyl).

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania nanokompozytów TiO_2-SnO_2, który pozwala na wytwarzanie kompozytów z układu TiO_2-SnO_2 o znanym i kontrolowanym składzie chemicznym i fazowym oraz umożliwia regulowanie wielkości cząstek TiO_2 w kompozytach.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanokompozytów TiO_2-SnO_2, polegający na tym, że żel wodorotlenku tytanu otrzymywany przez hydrolizę izopropanolanu tytanu (IV) w roztworze o pH 3–4 poddaje się suszeniu w temperaturze 110–120°C w ciągu 16–20 godzin, a następnie prowadzi się kalcynację w temperaturze 400–560°C w ciągu 1,5–2,5 godzin, tak uzyskany proszek dysperguje się w roztworze NH_4OH o pH 10–11, do uzyskanego roztworu dodaje się wodny roztwór $SnCl_4$ i mieszaninę reakcyjną poddaje się procesowi krystalizacji hydrotermalnej w trójstopniowym cyklu temperaturowym w zakresie temperatury 160–180°C, w ciągu 25–30 godzin w warunkach ciągłego mieszania.

Twórcy niniejszego wynalazku stwierdzili, że sposób wytwarzania nanokompozytów TiO_2-SnO_2 korzystnie modyfikuje się tak, że w pierwszym etapie otrzymuje się żel wodorotlenku tytanu, który następnie poddaje się kalcynacji. Wielkość otrzymywanych w ten sposób cząstek TiO_2 jak również skład fazowy (anataz/rutyl) można regulować poprzez dobór temperatury kalcynacji. Następnie w celu wytwarzania nanokompozytu TiO_2-SnO_2 wprowadza się SnO_2 do układu wykorzystując metodę hydrotermalną. Jego prekursor $SnCl_4$ rozpuszcza się w wodzie destylowanej i wkrapla do roztworu koloidalnego sporządzanego przez zdyspergowanie TiO_2 w roztworze NH_4OH. Otrzymuje się tak białą zawiesinę, którą następnie miesza się i poddaje obróbce hydrotermalnej.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem nanokompozyty wytwarza się dwustopniową, modyfikowaną metodą zol-żel. W pierwszym etapie syntezy otrzymuje się nanokrystaliczny TiO_2, który następnie służy do sporządzania proszku nanokompozytowego. Procedura otrzymywania TiO_2 polega na hydrolizie izopropanolanu tytanu (IV) (98%), który wcześniej rozcieńcza się dziesięciokrotnie w bezwodnym alkoholu izopropylowym. Ponieważ na wielkość otrzymanych krystalitów, a także na skład fazowy TiO_2 (anataz/rutyl) ma wpływ pH roztworu, do alkoholu dodaje się HCl (36%) i CH_3COOH (27%) w stosunku objętościowym 1:10, tak aby układ doprowadzić do pH 3–4, korzystnie 3. Następnie wszystko miesza się przez 30 minut na mieszadle magnetycznym w temperaturze pokojowej. Tak przygotowany roztwór wkrapla się do wody destylowanej nadal intensywnie mieszając. Mieszanie kontynuuje się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Stosunek objętościowy $Ti[(OCH(CH_3)_2)]_4 \cdot H_2O$ w sporządzanym roztworze wynosi 1:8. Otrzymany w ten sposób żel suszy się w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 110–120°C, korzystnie 115°C przez okres 16–18 godzin, korzystnie 18 godzin. W celu uzyskania fazy krystalicznej oraz usunięcia pozostałości substancji organicznych układ poddaje się kalcynacji w piecu muflowym. Wybór temperatury kalcynacji uzależniony jest od wielkości otrzymanych cząstek TiO_2, składu fazowego (anataz/rutyl) jak również ich stopnia aglomeracji. Temperatura kalcynacji nie może być niższa niż 400°C, czas kalcynacji wynosi pomiędzy 1,5–2,5 godziny, korzystnie 2 godziny. Otrzymany proszek TiO_2 rozdrabia się w moździerzu.

Drugi etap syntezy nanokompozytu polega na wprowadzeniu cząstek SnO_2 do układu. Ich prekursor $SnCl_4$ (99%) rozcieńcza się dziesięciokrotnie w wodzie destylowanej o temperaturze pokojowej

i wkrapla do roztworu koloidalnego sporządzanego przez zdyspergowanie przy pomocy działa ultradźwiękowego nanoproszku TiO_2 w wodnym roztworze NH_4OH o pH 10–11, korzystnie 10, w warunkach ciągłego mieszania na mieszadle magnetycznym. Stężenie roztworu NH_4OH. należy dobrać tak, aby zapewnić całkowite przereagowanie $SnCl_4$ w warunkach nadmiaru czynnika strącającego. Jego pH musi wynosić 10–11, gdyż przeprowadzenie syntezy w takich warunkach pH zapobiega aglomeracji TiO_2 umożliwiając maksymalne jego zdyspergowanie w roztworze. Objętość użytego roztworu NH_4OH dobierana jest tak, aby całkowita objętość układu stanowiła 75% pojemności teflonowego pojemnika umieszczanego w reaktorze. Następnie wszystko miesza się przez 60 minut w temperaturze pokojowej. Otrzymuje się w ten sposób białą zawiesinę, którą następnie poddaje się obróbce hydrotermalnej. Obróbka odbywa się w reaktorze wykonanym z nierdzewnej stali, w którym umieszcza się teflonowe naczynie wypełnione w 75% zawiesiną w celu zagwarantowania odpowiedniej prężności pary. Proces krystalizacji w warunkach hydrotermalnych prowadzi się przez 25 do 30 godzin w trójstopniowym cyklu temperaturowym (przykładowo 195 min. – 160°C, 60 min. – 170°C, 1350 min. – 180°C) w warunkach ciągłego mieszania (100 obr./min.). Po zakończeniu procesu krystalizacji hydrotermalnej zawiesinę wielokrotnie przemywa się wodą destylowaną co ma na celu usunięcie NH_4Cl. Przemywanie prowadzi się na drodze dekantacji. Następnie osad filtruje się na leju ze spiekiem ceramicznym. Na zakończenie suszy się go do stałej masy w suszarce laboratoryjnej w 115°C. Wysuszony proszek rozdrabia się w moździerzu. W ten sposób według wynalazku uzyskuje się nanokompozyty TiO_2-SnO_2.

Zaprezentowany sposób syntezy nanoproszków według wynalazku pozwala na wytwarzanie kompozytów z układu TiO_2-SnO_2 nie tylko o znanym i kontrolowanym składzie chemicznym i fazowym, ale również pozwala na regulowanie wielkości cząstek TiO_2 w kompozytach umożliwiając tym samym wytwarzanie materiałów o wyraźne zróżnicowanych rozmiarach cząstek TiO_2 i SnO_2. Dodatkowo, sposób według wynalazku pozwala dokładniej niż dotychczas stosowane metody kontrolować wzajemne, przestrzenne rozmieszczenie składników kompozytu, tzn. jego skutkiem jest otoczenie ziaren TiO_2 ziarnami SnO_2, a nie tylko przypadkowe wymieszanie dwóch rodzajów proszków. Inną, bardzo istotną cechą proszków uzyskanych sposobem według wynalazku jest duże rozwinięcie ich powierzchni właściwej i słaba aglomeracja cząstek, będąca efektem finalnej obróbki hydrotermalnej, zamiast kalcynacji. Duża powierzchnia właściwa niewątpliwie wpływa korzystnie na zastosowanie wytworzonych nanoproszków do wytwarzania np. sensorów rezystancyjnych dla wykrywania gazów.

Nanokompozyty TiO_2-SnO_2 znajdują zastosowanie zwłaszcza w rezystancyjnych czujnikach gazów. Zastosowanie takich układów pozwala na poprawę parametrów sensorów takich jak selektywność i czułość oraz obniżenie temperatury pracy. Przykładowo, firmy Calibration Technologies, Sensor & Control System, A & K Serwis, Sensor Tech oraz inne wykorzystują takie proszki nanokompozytowe w swoich technologiach.

Wynalazek ilustruje następujący przykład wykonania, przy czym niniejszy wynalazek nie jest do niego ograniczony.

P r z y k ł a d

Procedura wytwarzania TiO_2 polegała na wkropleniu każdorazowo 20 cm^3 izopropanolanu tytanu (IV) (98%) do 200 cm^3 alkoholu izopropylowego, który wcześniej doprowadzono do pH 3 przy użyciu HCl (36%) i CH_3COOH (27%) w stosunku objętościowym 1:10. Następnie całość mieszano przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Tak przygotowane roztwory wkraplano do 160 cm^3 wody destylowanej intensywnie mieszając. Mieszanie kontynuowano przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Następnie żele suszono w temperaturze 115°C przez okres 18 godzin i kalcynowano 2 godziny w odpowiednio 400°C, 450°C, 540°C i 560°C. Otrzymane proszki TiO_2 rozdrobniono w moździerzu. Wyniki analizy XRD otrzymanych nanoproszków przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Charakterystyka nanoproszków TiO_2

Nr próbki	Temperatura kalcynacji [°C]	Czas kalcynacji [h]	Udział masowy i skład fazowy (XRD) [%]	Średni rozmiar krystalitów (XRD) D_{hkl} [nm]
1	400	2	TiO_2 - anataz 100	a TiO_2 - 8,0 ± 0,2
2	450	2	TiO_2 - anataz 100	a TiO_2 - 10,2 ± 0,2
3	540	2	TiO_2 - anataz 100	a TiO_2 - 33,8 ± 0,2
4	560	2	TiO_2 - anataz 40,2 TiO_2 - rutyl 59,8	a TiO_2 - 46,0 ± 0,2 r TiO_2 - 146,0 ± 0,2

Następnie w celu wytwarzania kompozytów TiO_2-SnO_2 zawierających 60% masowych TiO_2 i 40% masowych SnO_2 (tabela 2) każdorazowo rozcieńczano 1,57 cm^3 $SnCl_4$ (99%) w 15,7 cm^3 wody destylowanej o temperaturze pokojowej i wkraplano do roztworów koloidalnych sporządzonych przez zdyspergowanie 3 g proszków TiO_2 uzyskanych przez kalcynację żeli wodorotlenkowych w temperaturze odpowiednio 400°C, 450°C, 540°C i 560°C w roztworach NH_4OH o pH 10 w warunkach ciągłego mieszania przez 60 minut w temperaturze pokojowej. Wodne roztwory NH_4OH przygotowano rozcieńczając 60 cm NH_4OH (25%) w 160 cm^3 wody destylowanej. Następnie zawiesiny przenoszono do naczyń teflonowych i umieszczano w reaktorze. Proces krystalizacji w warunkach hydrotermalnych prowadzono w trójstopniowym cyklu temperaturowym (195 min. – 160°C, 60 min. – 170°C, 1350 min. – 180°C) w warunkach ciągłego mieszania (100 obr./min.). Po zakończeniu procesu krystalizacji hydrotermalnej zawiesiny wielokrotnie przemywano wodą destylowaną, odfiltrowano i suszono do stałej masy w suszarce laboratoryjnej w 115°C. Wysuszone proszki rozdrabniano w moździerzu. W ten sposób uzyskano nanokompozyty TiO_2-SnO_2, które scharakteryzowano w tabeli 2.

T a b e l a 2. Charakterystyka nanokompozytów TiO_2-SnO_2

Nr próbki	Udział masowy i skład fazowy (XRD) [%]	Średni rozmiar krystalitów (XRD) D_{hkl} [nm]	Powierzchnia właściwa S_w [m^2/g]
1	TiO_2 - 56,2% anataz SnO_2 - 43,8% kasyteryt	a TiO_2 - 8,0 ± 0,2 k SnO_2 - 3,6 ± 0,2	126,35 ± 5,2
2	TiO_2 - 56,4% anataz SnO_2 - 43,6% kasyteryt	a TiO_2 - 10,4 ± 0,2 k SnO_2 - 3,6 ± 0,2	105,57 ± 5,2
3	TiO_2 - 55,9% anataz SnO_2 - 44,1% kasyteryt	a TiO_2 - 33,2 ± 0,2 k SnO_2 - 3,6 ± 0,2	92,09 ± 5,2
4	TiO_2 - 23,7% anataz TiO_2 - 35,3% rutyl SnO_2 - 41,0% kasyteryt	a TiO_2 - 46,6 ± 0,2 r TiO_2 - 146,2 ± 0,2 k SnO_2 - 3,6 ± 0,2	67,50 ± 5,2

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania nanokompozytów TiO_2-SnO_2, **znamienny tym**, że żel wodorotlenku tytanu otrzymywany przez hydrolizę izopropanolanu tytanu (IV) w roztworze o pH 3–4 poddaje się suszeniu w temperaturze 110–120°C w ciągu 16–20 godzin, a następnie prowadzi się kalcynację w temperaturze 400–560°C w ciągu 1,5–2,5 godzin, tak uzyskany proszek dysperguje się w roztworze NH_4OH o pH 10–11, do uzyskanego roztworu dodaje się wodny roztwór $SnCl_4$ i mieszaninę reakcyjną poddaje się procesowi krystalizacji hydrotermalnej w trójstopniowym cyklu temperaturowym w zakresie temperatury 160–180°C, w ciągu 25–30 godzin w warunkach ciągłego mieszania.

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)