

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **217969**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **393834**

(51) Int.Cl.  
**C01G 9/02 (2006.01)**  
**C07F 3/06 (2006.01)**  
**B82B 3/00 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **02.02.2011**

(54)

**Sposób wytwarzania nanocząstek tlenku cynku**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**13.08.2012 BUP 17/12**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**30.09.2014 WUP 09/14**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JANUSZ LEWIŃSKI, Józefów, PL  
KAMIL SOKOŁOWSKI, Warszawa, PL  
MICHAŁ LESZCZYŃSKI, Zamość, PL  
KAROLINA MAŁGORZATA ZELGA, Radom, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Grażyna Padée**

**PL 217969 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czystych faz nanocząstek tlenku cynku oraz nanocząstek opartych na fragmentach  $Zn_mO_n$ , bądź ich mieszanin niezawierających zanieczyszczeń w postaci soli nieorganicznych.

Nanocząstki są klasą materiałów, których właściwości są definiowane przez cechy cząstek w skali mniejszej niż 100 nm. Układy o takich rozmiarach wykazują zupełnie odmienne właściwości od ich odpowiedników w skali mikro. Zmiana ich kształtu oraz wielkości wpływa na: właściwości luminescencyjne, reaktywność chemiczną, właściwości magnetyczne oraz właściwości półprzewodnikowe. Nanocząsteczki tlenku cynku są jednymi z najintensywniej badanych materiałów ze względu na swoje bardzo szerokie zastosowanie. Wynika to z ich właściwości fizyko-chemicznych, takich jak: przezroczystość, wysoka wytrzymałość mechaniczna, przewodnictwo elektryczne oraz właściwości piezoelektryczne.

Czyste fazy cząstek ZnO są bardzo pożądane w wielu dziedzinach farmacji, kosmetologii, czy przemysłu. W farmacji są wykorzystywane np. w technologii postaci leku, jako substancje wypełniające, czy jako nośniki leków. W kosmetologii, obok tlenku tytanu, cząstki ZnO stosowane są do produkcji kremów zawierających mineralne filtry UV. Dodatkowo, w ostatnim czasie produkuje się coraz więcej powłok (laminatów) zawierających nanocząstki ZnO, a mających chronić przed szkodliwym wpływem promieniowania UV. Jednak dotychczasowe metody syntezy nanocząstek tlenku cynku pozwalają na otrzymanie materiału o szerokim rozrzucie wielkości cząstek, których wielkość nie schodzi poniżej 30 nm. Dodatkowo otrzymywane obecnie znanymi metodami nanocząstki ZnO charakteryzują się często zanieczyszczeniami obcymi metalami oraz solami nieorganicznymi.

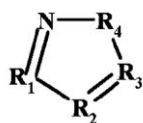
Powszechnie znanych i stosowanych jest kilka metod syntezy nanocząstek, w tym metody fizyczne i metody chemiczne. Metody fizyczne wymagają prowadzenia syntezy w wysokiej temperaturze, w zakresie 500 - 1500°C. Metody chemiczne pozwalają na prowadzenie syntezy w niższej temperaturze, zazwyczaj w zakresie 100 - 200°C. Wśród metod chemicznych znane są: metoda strącenio-wa, [P. V. Radovanovic, N. S. Norberg, K. E. McNally, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 15192], metoda zol-żel, [G. K. Paul, S. Bandyopadhyay, S. K. Sen, *Mat. Chem. Phys.* 2003, 79, 71] i metoda mikroemulsyjna [L. Guo, Y. L. Ji, H. Xu, P. Simon, Z. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14864]. Chemiczne metody syntezy nanocząstek tlenku cynku przeprowadzane są w środowisku rozpuszczalnika, co generuje potrzebę stosowania dodatkowych ligandów stabilizujących, mających za zadanie zapobieganie agregacji nanostruktur. Powoduje to z kolei trudności w otrzymywaniu czystych faz nanocząstek ZnO, pozbawionych zanieczyszczeń organicznych, pożądanych w przemyśle kosmetycznym i w farmacji. W związku z tym podejmuje się różne próby syntezy nanocząstek ZnO w fazie stałej. Jeden z opisywanych w patencie US6503475B1 sposobów polega na zmieszaniu ze sobą w młynie kulowym odpowiednich soli: jednej stanowiącej prekursor ZnO np.:  $ZnCO_3 \cdot xZn(OH)_2$  oraz innej soli, np. NaCl, stanowiącej matrycę mającą na celu zmniejszenie wielkości powstających ziaren tlenku cynku. Otrzymany w wyniku zmieszania proszek wygrzewa się następnie na powietrzu w temperaturze 300°C, a chlorek sodu odmywa się z kolei wodą destylowaną. W efekcie otrzymuje się cząstki wielkości około 5 - 33 nm. Inny sposób polega na ucieraniu ze sobą prostych soli nieorganicznych cynku z zasadami, takimi jak KOH, czy NaOH, w matrycy, którą stanowi najczęściej NaCl lub KCl [US2010/0034730A1]. Jeszcze inny sposób polega na ucieraniu w młynie kulowym octanu cynku oraz uwodnionego kwasu szczawowego. Otrzymaną mieszaninę proszków wygrzewa się następnie w temperaturze przekraczającej 400°C w celu rozłożenia jonu szczawianowego. W ten sposób otrzymywano nanocząstki ZnO w szerokim przedziale wielkości 5 - 50 nm [L. Shen, L. Guo, N. Bao and K. Yanagisawa *Chemistry Letters* 2003, 32, 826, L. Shen, N. Bao, K. Yanagisawa, K. Domen, A. Gupta and C. A. Grimes *Nanotechnology* 2006, 17, 5117]. Opisywane przykłady mechano syntezy ZnO wymagają jednak znacznych nakładów energetycznych (konieczność wygrzewania) oraz generują zanieczyszczenia w postaci soli nieorganicznych (pozostających po odmywaniu). Ponadto otrzymywane nanocząstki charakteryzują się znaczną polidispersją wielkości ziaren.

W polskim zgłoszeniu patentowym P-386289 opisywany jest sposób otrzymywania nanocząstek ZnO z prekursorów zawierających ugrupowanie alkilonadtlenkowe (-OOR) bądź alkoksylowe (-OR). Zgodnie z tym sposobem prekursor nanocząstek tlenku cynku o wzorach  $[L]_mZn_x[R]_y[OOR]_z[O]_n$  lub  $[L]_mZn_x[R]_y[OR]_z[O]_n$ , w których L oznacza dwu- lub wielofunkcyjny aprotonowy ligand neutralny, R oznacza grupę alkilową C1-C10, prostą lub rozgałęzioną, benzyłową, fenyłową, cykloheksyłową, m oznacza liczbę od 1 do 6, x oznacza liczbę od 1 do 12, y oznacza liczbę od 0 do 12, z oznacza liczbę od 1 do 12, n oznacza liczbę od 0 do 10, poddaje się procesowi mechano syntezy w temperatu-

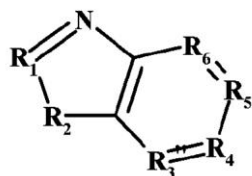
rze od -20 do 200°C. Mechano syntezę prowadzi się przez ucieranie, korzystnie w warunkach beztlenowych. Warunkiem koniecznym do otrzymywania nanocząstek ZnO z tej klasy materiałów było dostarczenie do układu energii, poprzez ucieranie bądź ogrzewanie prekursora. Natomiast źródłem tlenu dla formującego się ZnO był rozpad grup -OOR i -OR. Otrzymywanie pochodnych alkilonadtlenkowych charakteryzuje się dużą prącochłonnością, a związki te są zwykle nietrwałe w temperaturze pokojowej. Dodatkowo, użycie w sposobie według zgłoszenia P-386289 ligandów aprotonowych, które są w znacznym stopniu wrażliwe na hydrolizę, może powodować ich dysocjację w czasie przemian przeprowadzanych na powietrzu. Z kolei brak liganda na etapie procesów nukleacji niekorzystnie wpływa na samoorganizację nanostruktur ZnO i może zwiększać ich polidispersję.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czystych faz nanocząstek tlenku cynku oraz nanocząstek opartych na fragmentach  $Zn_mO_n$ , bądź ich mieszanin niezawierających zanieczyszczeń w postaci soli nieorganicznych. Wynalazek dotyczy także zastosowania otrzymywanych tym sposobem nanocząstek.

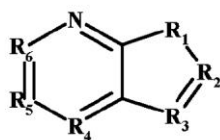
Sposób wytwarzania nanocząstek tlenku cynku według wynalazku charakteryzuje się tym, że prekursor nanocząstek ZnO o wzorze  $[L]m[L']_nZn_x[R]_y[OR']_z[O]_p$ , poddaje się działaniu tlenu w formie czystego tlenu lub tlenu dostarczanego z powietrzem, z wodą, z tlenem i wodą jednocześnie, bądź z nadtlenkiem wodoru, przy czym we wzorze: R oznacza grupę alkilową C1-C10, prostą lub rozgałęzioną, benzyłową, fenyłową, cykloheksylową, R' oznacza grupę alkilową C1-C10, prostą lub rozgałęzioną, benzyłową, fenyłową, cykloheksylową lub wodór, m oznacza liczbę od 0 do 12, n oznacza liczbę od 0 do 12, x oznacza liczbę od 1 do 12, y oznacza liczbę od 0 do 12, z oznacza liczbę od 0 do 12, p oznacza liczbę od 0 do 10, przy czym jeżeli  $m = 0$ , to  $n \neq 0$  i jeżeli  $n = 0$ , to  $m \neq 0$  oraz jeżeli  $z = 0$ , to  $y \neq 0$  i jeżeli  $y = 0$ , to  $z \neq 0$ , zaś ligand L pochodzi od kwasu karboksylowego, amidu, aminy, alkoholu, fenolu, merkaptanu, hydroksykwasu, aminokwasu, hydroksyamidu, aminoamidu, hydroksyeteru, hydroksyestru, aminoestru, hydroksyketonu, aminoketonu lub ich zdeprotonowanych form lub jest to atom fluoru, chloru, bromu, jodu, a L' oznacza związek organiczny o wzorze 1, lub wzorze 2, lub wzorze 3, lub wzorze 4, lub wzorze 5, lub wzorze 6, lub wzorze 7, lub wzorze 8, lub wzorze 9, lub wzorze 10, lub wzorze 11, lub wzorze 12, lub wzorze 13, lub wzorze 14,



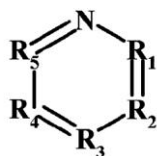
wzór 1



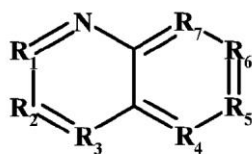
wzór 2



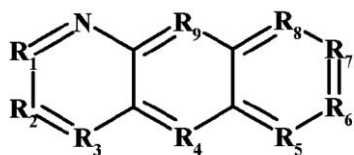
wzór 3



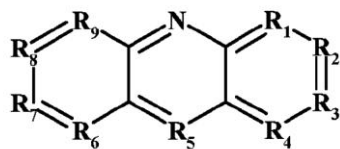
wzór 4



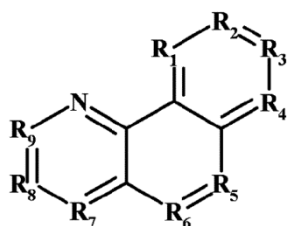
wzór 5



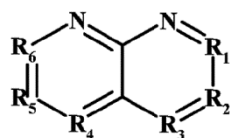
wzór 6



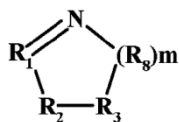
wzór 7



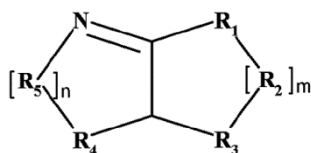
wzór 8



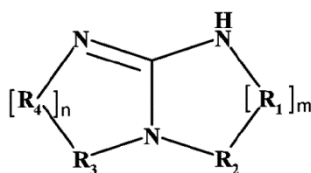
wzór 9



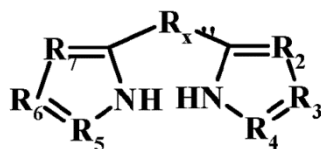
wzór 10



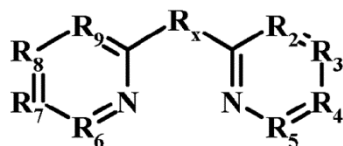
Wzór 11



Wzór 12



Wzór 13



Wzór 14

przy czym we wzorach 1 - 14: R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 oznaczają heteroatom wybrany z grupy zawierającej azot, siarkę, tlen albo atom węgla połączony z: atomem wodoru, grupą alkilową prostą lub rozgałęzioną C1-C10, grupą fenylową, grupą benzylową, fluorowcem, grupą -OH,

grupą -SH, grupą -NH<sub>2</sub>, grupą -NHR, grupą -COOH, grupą -CONH<sub>2</sub>, -CONRH, korzystniej grupą -O<sup>-</sup>, grupą -S<sup>-</sup>, grupą -NH<sup>-</sup>, grupą -NR<sup>-</sup>, grupą -COO<sup>-</sup>, grupą -CONH<sup>-</sup>, -CONR<sup>-</sup>, przy czym indeksy m i n we wzorze 10, wzorze 11 i wzorze 12 oznaczają liczby całkowite od 1 do 6 (dla m lub n większego od 1 zwiokrotnione fragmenty nie muszą być jednakowe), natomiast RX we wzorze 13 i wzorze 14 oznacza grupę -NH-, =N-, -CH<sub>2</sub>-, -CHR-, =CR-.

Korzystnie ligand L stanowi grupa: -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -CONRH lub atom fluoru, chloru, bromu, jodu.

Korzystnie ligand L stanowi grupa: -O<sup>-</sup>, -S<sup>-</sup>, -NH<sup>-</sup>, -NR<sup>-</sup>, -COO<sup>-</sup>, -CONH<sup>-</sup>, -CONR<sup>-</sup> lub atom fluoru, chloru, bromu, jodu.

W sposobie według wynalazku transformację prekursora do nanometrycznego tlenku cynku korzystnie przeprowadza się w atmosferze powietrza, w atmosferze czystego tlenu, korzystnie w atmosferze wilgotnego tlenu, w obecności wody lub nadtlenu wodoru, bądź ich mieszaniny.

Korzystnie dodatkowo podczas syntezy prowadzi się ucieranie prekursora. Korzystnie proces ucierania prowadzi się w reaktorze szklanym, moździerzu lub młynie kulowym.

Syntezę można prowadzić przy zastosowaniu czynnika dyspergującego, którym jest rozpuszczalnik organiczny, który nie rozpuszcza monokryształów prekursora. Korzystnie jako czynnik dyspergujący stosuje się toluen, benzen, ksylen, tetrahydrofuran, dioksan, eter dietylowy, dimetoksyetan, chlorek metylenu, chlorek etylu, dichloroetan lub ich mieszaniny.

Korzystnie proces otrzymywania ZnO prowadzi się w zakresie temperatur, -20 - 200°C, korzystnie -10 - 150°C, najkorzystnie 0 - 100°C. Korzystnie proces otrzymywania ZnO prowadzi się przez czas od 5 sekund do 48 godzin, korzystnie od 10 minut do 24 godzin.

W celu otrzymania czystej fazy nanocząstek tlenku cynku korzystnie stosuje się odmywanie liganda organicznego. Jako rozpuszczalnik do odmywania liganda organicznego korzystnie stosuje się toluen, benzen, ksylen, tetrahydrofuran, dioksan, eter dietylowy, dimetoksyetan, chlorek metylenu, chlorek etylu, dichloroetan lub ich mieszaniny. Korzystnie stosuje się jednokrotne odmywanie liganda organicznego, korzystnie dwukrotne, najkorzystnie 3 - 5 krotne.

Po zakończeniu procesu ucierania korzystnie cząstki ZnO wygrzewa się w celu programowania wielkości cząsteczek ZnO. Wygrzewanie korzystnie prowadzi się w zakresie temperatur 25 - 1000°C, korzystnie 25 - 500°C. Korzystnie proces wygrzewania cząsteczek ZnO prowadzi się bez dostępu powietrza lub w warunkach tlenowych.

Co do zasady ligandem wielofunkcyjnym L' jest związek organiczny lub jego zdeprotonowana forma, zawierający co najmniej jedno centrum zasadowe Lewisa oraz posiadający co najmniej jedną grupę funkcyjną wybraną z grup: -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -CONRH lub też jej zdeprotonowany odpowiednik.

Nanocząstki ZnO otrzymane sposobem według wynalazku znajdują zastosowanie w technologii postaci leku jako substancja wypełniająca masę tabletkową, lub jako nośniki substancji leczniczych oraz w kosmetyce w produkcji kremów bazujących na mineralnych filtrach przeciwsłonecznych.

Zastosowanie prekursorów alkilocynkowych w syntezie nanocząstek ZnO przebiegającej w ciele stałym umożliwiło znaczne obniżenie temperatury procesu w porównaniu z procesami opisywanymi w literaturze, co wpływa znacząco na obniżenie kosztów syntezy otrzymywanego sposobem według wynalazku nanometrycznego tlenku cynku oraz jest istotne z punktu widzenia ekologii. Rodzaj zastosowanych prekursorów ma istotne znaczenie dla jakości otrzymanych nanocząstek tlenku cynku. Szeroka gama wykorzystywanych ligandów stabilizujących (zarówno mono-, jak i wielofunkcyjnych monoanionowych) pozwala na swobodne programowanie wielkości powstających ziaren ZnO. Ponadto ligandy monoanionowe, dzięki swoim właściwościom stabilizującym, umożliwiają transformacje prekursorów w nanocząstki ZnO, w ciele stałym, wobec takich źródeł jonów O<sup>2-</sup> jak: tlen cząsteczkowy, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dzięki czemu synteza może się odbywać w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza, co znacznie ją upraszcza. Istotna jest przy tym obecność pochodzących z prekursora ligandów monoanionowych na etapie nukleacji i wzrostu nanokryształów, która zapewnia kontrolę tych etapów, a w konsekwencji mały rozrzut wielkości otrzymywanych nanostruktur. Natomiast stosowane według wcześniejszych wynalazków ligandy aprotoneowe mogły ulegać w niekorzystnych warunkach dysocjacji, szczególnie zaś w trakcie przemian przeprowadzanych na powietrzu lub przy obecności wody.

W sposobie według wynalazku ucieranie nie jest warunkiem koniecznym syntezy, a jedynie przyspiesza proces poprzez zwiększenie powierzchni prekursora i jego dostępności dla wymienionych źródeł jonów O<sup>2-</sup>. Ponadto w sposobie według wynalazku możliwa jest synteza nanocząstek ZnO z prekursorów alkilocynkowych typu LZnR, których synteza nie nastręcza wielu trudności. Jednocześnie

prostota dalszej obróbki materiału, a w szczególności możliwość wydajnego odmywania liganda organicznego, pozwala na otrzymanie w prosty sposób czystego, biokompatybilnego materiału do zastosowań w farmacji i kosmetologii, a także do produkcji powłok zabezpieczających przed promieniowaniem UV.

Zastosowanie prekursorów metaloorganicznych w tym przypadku pozwala wykluczyć wszystkie niedogodności związane z syntezą nanocząstek ZnO drogą nieorganiczną, takie jak: i) zanieczyszczenia fazy ZnO obcymi metalami ii) konieczność odmywania powstających zanieczyszczeń w postaci soli nieorganicznych iii) konieczność stosowania wysokich temperatur. Sposobem według wynalazku otrzymuje się ZnO o rozmiarach nanometrycznych bez użycia dodatkowych substancji stabilizujących - surfaktantów, które w toku izolacji ZnO mogą okazać się źródłem dodatkowych zanieczyszczeń. Otrzymywanie nanocząstek ZnO z prekursorów według niniejszego wynalazku jest możliwe w niższych niż obecnie stosowane temperaturach. Natomiast wygrzewanie zastosowane po etapie oczyszczania pozwala na programowany wzrost nanocząstek ZnO, a więc otrzymanie cząstek o założonej wielkości w sposób kontrolowany.

Otrzymane w sposób według wynalazku nanocząstki w zależności od warunków prowadzenia procesu (rodzaj prekursora, rodzaj użytego źródła jonu  $O^{2-}$ , temperatura, czas, sposób ucierania) charakteryzują się wielkościami w zakresie 2 - 20 nm. Zastosowanie ucierania w trakcie transformacji prekursora pozwala na skrócenie procesu i otrzymanie jednorodnego materiału ZnO. Dodatkowo przy dłuższym czasie ucierania uzyskuje się lepsze rezultaty w dalszej obróbce nanocząstek przez wygrzewanie. Zastosowanie środka dyspergującego w procesie przekształcania prekursora do ZnO pozwala na skrócenie procesu. Cząstki w zależności od warunków prowadzenia reakcji mogą podlegać aglomeracji, lub pozostawać w stanie niezmienionym. Sposobem według wynalazku można otrzymywać nanocząstki o rozmiarach nanometrycznych lub agregaty o wielkości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach stosowania.

#### Przykład 1

Otrzymywanie nanocząstek tlenku cynku z  $[(CH_3)CON(H)Zn^tBu]_4$  w wyniku ekspozycji na powietrze. Monokryształy prekursora  $[(CH_3)_3CON(H)Zn^tBu]_4$ , w wyniku ekspozycji na powietrze, w szklanym reaktorze, w temperaturze 20°C, przez czas 2 godzin zostały przekształcone w nanocząstki ZnO. Widmo scharakteryzowanego ZnO na dyfraktometrze proszkowym odpowiada widmu wzorcowemu tlenku cynku o strukturze wurcytowej wzbogaconemu o refleksy wynikające z obecności amidu piwalowego pochodzącego z użytego prekursora (Fig. 1). Wykonano analizę kształtu oraz rozkładu wielkości cząstek z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM. Otrzymane nanocząstki ZnO są jednorodne, zdjęcia HRTEM otrzymanych nanometrycznych cząstek ZnO przedstawiono na fig. 2 i fig. 3. Na wykresie przedstawionym na fig. 1 linie proste odpowiadają refleksom teoretycznym.

#### Przykład 2

Odmywanie liganda organicznego z nanometrycznego tlenku cynku otrzymanego z prekursora  $[(CH_3)_3CON(H)Zn^tBu]_4$  w wyniku ekspozycji na powietrze.

Materiał nanokrystalicznego ZnO otrzymany według Przykładu 1 został przemyty 3-krotnie niewielką ilością tetrahydrofuranu. Widmo scharakteryzowanego ZnO na dyfraktometrze proszkowym odpowiada widmu wzorcowemu tlenku cynku o strukturze wurcytowej bez dodatkowych refleksów (Fig. 4). Analiza elementarna otrzymanego materiału oraz widmo PXRD potwierdza wydajne odmywanie liganda organicznego. Na wykresie przedstawionym na fig. 4 linie proste odpowiadają refleksom teoretycznym.

#### Przykład 3

Otrzymywanie nanocząstek tlenku cynku z  $[PhCOOZnEt]_n$  w wyniku ekspozycji na powietrze.

Monokryształy prekursora  $[PhCOOZnEt]_n$ , w wyniku ekspozycji na powietrze, w temperaturze 0°C, przez czas 10 godzin zostały przekształcone w nanocząstki ZnO. Widmo scharakteryzowanego ZnO na dyfraktometrze proszkowym odpowiada widmu wzorcowemu tlenku cynku o strukturze wurcytowej wzbogaconemu o refleksy wynikające z obecności kwasu benzoowego pochodzącego z użytego prekursora. Wykonano analizę kształtu oraz rozkładu wielkości cząstek z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM. Otrzymane nanocząstki ZnO są jednorodne, a ich wielkość zawiera się w przedziale 3 - 5 nm.

#### Przykład 4

Otrzymywanie nanocząstek tlenku cynku z  $[CH_3CON(H)Zn^tBu]_4$  w wyniku ekspozycji na wilgotny tlen.

Monokryształy prekursora  $[\text{CH}_3\text{CON}(\text{H})\text{Zn}^t\text{Bu}]_4$ , w wyniku ekspozycji na działanie wilgotnego tlenu, w szklanym reaktorze, w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ , przez czas 2 godzin zostały przekształcone w nanocząstki ZnO. Otrzymany materiał był następnie przemywany 5-cio krotnie niewielką ilością toluenu. Widmo scharakteryzowanego ZnO na dyfraktometrze proszkowym odpowiada widmu wzorcowemu tlenku cynku o strukturze wurcytowej. Analiza elementarna otrzymanego materiału oraz widmo PXRD potwierdza wydajne odmywanie liganda organicznego. Wykonano analizę kształtu oraz rozkładu wielkości cząstek z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM. Otrzymane nanocząstki ZnO są jednorodne.

#### Przykład 5

Otrzymywanie nanocząstek tlenku cynku z krystalicznej fazy  $[(\text{EtOZn})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3)_6]$  gdzie  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3$  to monoanion związku 1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu, w wyniku ekspozycji na powietrze.

Monokryształy prekursora  $[(\text{EtOZn})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3)_6]$  w wyniku ekspozycji na powietrze, w szklanym reaktorze, w temperaturze  $30^\circ\text{C}$ , przez czas 24 godzin zostały przekształcone w nanocząstki ZnO. Widmo scharakteryzowanego ZnO na dyfraktometrze proszkowym odpowiada widmu wzorcowemu tlenku cynku o strukturze wurcytowej wzbogaconemu o refleksy wynikające z obecności 1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu pochodzącego z użytego prekursora (Fig. 5). Wykonano analizę kształtu oraz rozkładu wielkości cząstek z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM. Otrzymane nanocząstki ZnO są jednorodne, zdjęcie HRTEM otrzymanych nanometrycznych cząstek ZnO przedstawiono na fig. 6. Na wykresie przedstawionym na fig. 5 linie proste odpowiadają refleksom teoretycznym.

#### Przykład 6

Odmywanie liganda organicznego z nanometrycznego tlenku cynku otrzymanego z prekursora  $[(\text{EtOZn})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3)_6]$  w wyniku ekspozycji na powietrze. Materiał nanokrystalicznego ZnO otrzymany według Przykładu 5 został przemyty 3-krotnie niewielką ilością tetrahydrofuranu. Widmo scharakteryzowanego ZnO na dyfraktometrze proszkowym odpowiada widmu wzorcowemu tlenku cynku o strukturze wurcytowej bez dodatkowych refleksów. Analiza elementarna otrzymanego materiału oraz widmo PXRD potwierdza wydajne odmywanie liganda organicznego. (Fig. 7 - linie proste odpowiadają refleksom teoretycznym).

#### Przykład 7

Otrzymywanie nanocząstek tlenku cynku z krystalicznej fazy  $[(\text{EtOZn})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3)_6]$  gdzie  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3$  to monoanion związku 1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu, w wyniku ekspozycji na powietrze oraz ucierania mieszaniny reakcyjnej.

Monokryształy prekursora  $[(\text{EtOZn})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3)_6]$  w wyniku ekspozycji na powietrze oraz ucierania w ceramicznym młynie kulowym, w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , przez czas 0,5 godziny zostały przekształcone w nanocząstki ZnO. Widmo scharakteryzowanego ZnO na dyfraktometrze proszkowym odpowiada widmu wzorcowemu tlenku cynku o strukturze wurcytowej wzbogaconemu o refleksy wynikające z obecności 1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu pochodzącego z użytego prekursora. Wykonano analizę kształtu oraz rozkładu wielkości cząstek z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM. Otrzymane nanocząstki ZnO są jednorodne, a ich wielkość zawiera się w przedziale 5 - 7 nm.

#### Przykład 8

Otrzymywanie nanocząstek tlenku cynku z krystalicznej fazy  $[(\text{EtOZn})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3)_6]$  gdzie  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3$  to monoanion związku 1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu, w wyniku ekspozycji na powietrze oraz ucierania mieszaniny reakcyjnej z dodatkiem środka dyspergującego.

Monokryształy prekursora  $[(\text{EtOZn})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3)_6]$  w wyniku ekspozycji na powietrze oraz ucierania w ceramicznym młynie kulowym z dodatkiem tetrahydrofuranu, w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , przez czas 15 min zostały przekształcone w nanocząstki ZnO. Widmo scharakteryzowanego ZnO na dyfraktometrze proszkowym odpowiada widmu wzorcowemu tlenku cynku o strukturze wurcytowej wzbogaconemu o niewielkiej intensywności refleksy wynikające z obecności 1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu pochodzącego z użytego prekursora. Wykonano analizę kształtu oraz rozkładu wielkości cząstek z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM. Otrzymane nanocząstki ZnO są jednorodne, a ich wielkość zawiera się w przedziale 5 - 7 nm.

#### Przykład 9

Otrzymywanie nanocząstek tlenku cynku z amorficznej fazy  $[(\text{EtOZn})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3)_6]$  gdzie  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3$  to monoanion związku 1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu, w wyniku ekspozycji na powietrze.



Amorficzna faza prekursora  $[(\text{EtOZn})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3)_6]$  w wyniku ekspozycji na powietrze, w szklanym reaktorze, w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , przez czas 12 godzin została przekształcona w nanocząstki ZnO. Widmo scharakteryzowanego ZnO na dyfraktometrze proszkowym odpowiada widmu wzorcowemu tlenku cynku o strukturze wurcytowej wzbogaconemu o refleksy wynikające z obecności 1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu pochodzącego z użytego prekursora (Fig. 8 - linie proste odpowiadają refleksom teoretycznym). Wykonano analizę kształtu oraz rozkładu wielkości cząstek z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM. Otrzymane nanocząstki ZnO są jednorodne, zdjęcie HRTEM otrzymanych nanometrycznych cząstek ZnO przedstawiono na Fig. 9.

#### Przykład 10

Otrzymywanie nanocząstek tlenku cynku z krystalicznej fazy  $[(\text{EtOZn})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3)_6]$  gdzie  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3$  to monoanion związku 1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu, w wyniku ekspozycji na czysty tlen.

Monokryształy prekursora  $[(\text{EtOZn})_6(\mu_4\text{-O})_2\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3)_6]$  w wyniku ekspozycji na tlen, w szklanym reaktorze, w temperaturze  $-10^\circ\text{C}$ , przez czas 2 godzin zostały przekształcone w nanocząstki ZnO. Widmo scharakteryzowanego ZnO na dyfraktometrze proszkowym odpowiada widmu wzorcowemu tlenku cynku o strukturze wurcytowej wzbogaconemu o niewielkiej intensywności refleksy wynikające z obecności 1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu pochodzącego z użytego prekursora. Wykonano analizę kształtu oraz rozkładu wielkości cząstek z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM. Otrzymane nanocząstki ZnO są jednorodne, a ich wielkość zawiera się w przedziale 5 - 7 nm.

#### Przykład 11

Programowanie wielkości nanocząsteczek ZnO przez wygrzewanie.

W wyniku wygrzewania partii nanometrycznego ZnO w odpowiedniej temperaturze otrzymuje się ZnO o określonej wielkości. Wyniki etapu programowania wielkości cząstek przez wygrzewanie w zależności od temperatury i czasu wygrzewania zestawiono w tabelach 2a i 2b.

**Tabela 2a**

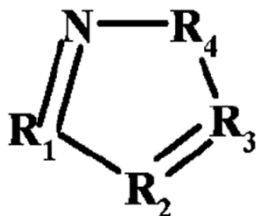
Temperatura [ $^\circ\text{C}$ ]	Średni rozmiar cząstek ZnO [nm]
bez wygrzewania	2
30	3,1
50	3,5
100	6
120	7,3
150	8,1
170	9,5
200	10
250	13,3
300	14,7
350	15,7
400	23,2

**Tabela 2b**

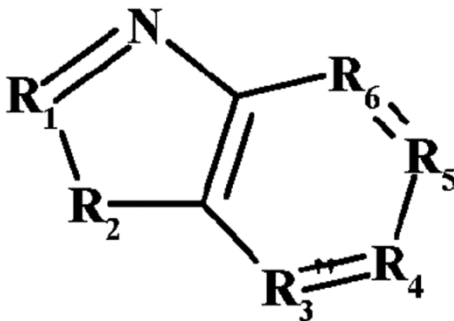
Czas (temp. [ $^\circ\text{C}$ ])	Średni rozmiar cząstek ZnO [nm]
30 min. ( $50^\circ\text{C}$ )	3,5
1 h ( $50^\circ\text{C}$ )	3,5
2,5 h ( $50^\circ\text{C}$ )	3,5
30 min. ( $100^\circ\text{C}$ )	6
1 h ( $100^\circ\text{C}$ )	6
2,5 h ( $100^\circ\text{C}$ )	6
30 min. ( $200^\circ\text{C}$ )	10
1 h ( $200^\circ\text{C}$ )	10
2,5 h ( $200^\circ\text{C}$ )	10
30 min. ( $300^\circ\text{C}$ )	14,7
1 h ( $300^\circ\text{C}$ )	14,7
2,5 h ( $300^\circ\text{C}$ )	14,7

### Zastrzeżenia patentowe

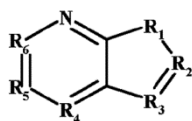
1. Sposób wytwarzania nanocząstek tlenowo-cynkowych z prekursora cynkoorganicznego, **znamienny tym**, że prekursor nanocząstek tlenku cynku o wzorze  $[L]_m[L']_nZn_x[R]_y[OR']_z[O]_p$ , w którym R oznacza grupę alkilową C1-C10, prostą lub rozgałęzioną, benzylową, fenylową, cykloheksylową, R' oznacza grupę alkilową C1-C10, prostą lub rozgałęzioną, benzylową, fenylową, cykloheksylową lub wodór, m oznacza liczbę od 0 do 12, n oznacza liczbę od 0 do 12, x oznacza liczbę od 1 do 12, y oznacza liczbę od 0 do 12, z oznacza liczbę od 0 do 12, p oznacza liczbę od 0 do 10, przy czym jeżeli  $m = 0$ , to  $n \neq 0$  i jeżeli  $n = 0$ , to  $m \neq 0$  oraz jeżeli  $z = 0$ , to  $y \neq 0$  i jeżeli  $y = 0$ , to  $z \neq 0$ , zaś ligand L pochodzi od kwasu karboksylogowego, amidu, aminy, alkoholu, fenolu, merkaptanu, hydroksykwasu, aminokwasu, hydroksyamidu, aminoamidu, hydroksyeteru, hydroksyestru, aminoestru, hydroksyketonu, aminoketonu lub ich zdeprotonowanych form lub jest to atom fluoru, chloru, bromu, jodu, a L' oznacza związek organiczny o wzorze 1, lub wzorze 2, lub wzorze 3, lub wzorze 4, lub wzorze 5, lub wzorze 6, lub wzorze 7, lub wzorze 8, lub wzorze 9, lub wzorze 10, lub wzorze 11, lub wzorze 12, lub wzorze 13, lub wzorze 14,



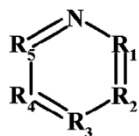
wzór 1



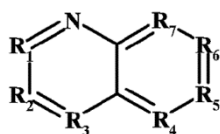
wzór 2



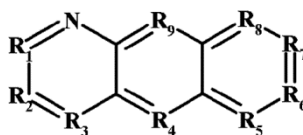
wzór 3



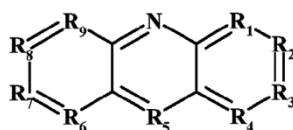
wzór 4



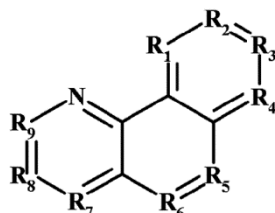
wzór 5



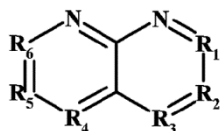
wzór 6



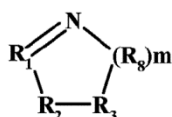
wzór 7



wzór 8



wzór 9



przy czym we wzorach 1-14: R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 oznaczają heteroatom wybrany z grupy zawierającej azot, siarkę, tlen albo atom węgla połączony z: atomem wodoru, grupą alkilową prostą lub rozgałęzioną C1-C10, grupą fenylową, grupą benzylową, fluorowcem, grupą -OH, grupą -SH, grupą

$\text{-NH}_2$ , grupą  $\text{-NHR}$ , grupą  $\text{-COOH}$ , grupą  $\text{-CONH}_2$ ,  $\text{-CONRH}$ , korzystniej grupą  $\text{-O}^-$ , grupą  $\text{-S}^-$ , grupą  $\text{-NH}^-$ , grupą  $\text{-NR}^-$ , grupą  $\text{-COO}^-$ , grupą  $\text{-CONH}^-$ ,  $\text{-CONR}^-$ , przy czym m i n oznaczają liczby całkowite od 1 do 6, przy czym dla m lub n większego od 1 zwielokrotnione fragmenty mogą być takie same lub różne, natomiast RX we wzorze 13 i wzorze 14 oznacza grupę  $\text{-NH-}$ ,  $\text{=N-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CHR-}$ ,  $\text{=CR-}$ , poddaje się działaniu tlenu w formie czystego tlenu lub tlenu dostarczanego z powietrzem, z wodą, z tlenem i wodą jednocześnie, bądź z nadtlakiem wodoru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ligand L stanowi grupa:  $\text{-OH}$ ,  $\text{-SH}$ ,  $\text{-NH}_2$ ,  $\text{-NHR}$ ,  $\text{-COOH}$ ,  $\text{-CONH}_2$ ,  $\text{-CONRH}$  lub atom fluoru, chloru, bromu, jodu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ligand L stanowi grupa:  $\text{-O}^-$ ,  $\text{-S}^-$ ,  $\text{-NH}^-$ ,  $\text{-NR}^-$ ,  $\text{-COO}^-$ ,  $\text{-CONH}^-$ ,  $\text{-CONR}^-$  lub atom fluoru, chloru, bromu, jodu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że transformację prekursora do nanometrycznego tlenku cynku prowadzi się w atmosferze powietrza.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że transformację prekursora przeprowadza się w atmosferze czystego tlenu albo w atmosferze wilgotnego tlenu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że transformację prekursora przeprowadza się w obecności wody lub nadtlenu wodoru, bądź ich mieszaniny.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas transformacji prekursora dodatkowo prowadzi się ucieranie.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że proces ucierania prowadzi się w reaktorze szklanym, moździerzu lub młynie kulowym.

9. Sposób według zastrz. 1 albo 7, **znamienny tym**, że syntezę prowadzi się przy zastosowaniu czynnika dyspergującego, którym jest rozpuszczalnik organiczny, który nie rozpuszcza monokryształów prekursora.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako czynnik dyspergujący stosuje się toluen, benzen, ksylen, tetrahydrofuran, dioksan, eter dietylowy, dimetoksyetan, chlorek metylenu, chlorek etylu, dichloroetan lub ich mieszaniny.

11. Sposób według zastrz. 1 albo 7, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w zakresie temperatur,  $-20$  -  $200^\circ\text{C}$ .

12. Sposób według zastrz. 1 albo 7, **znamienny tym**, że proces prowadzi się przez czas od 5 sekund do 48 godzin.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania czystej fazy nanocząstek tlenku cynku stosuje się odmywanie liganda organicznego.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik do odmywania liganda organicznego stosuje się toluen, benzen, ksylen, tetrahydrofuran, dioksan, eter dietylowy, dimetoksyetan, chlorek metylenu, chlorek etylu, dichloroetan lub ich mieszaniny.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po procesie transformacji prekursora prowadzi się dodatkowo proces wygrzewania cząsteczek  $\text{ZnO}$ .

16. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że wygrzewanie prowadzi się w zakresie temperatur  $25$  -  $1000^\circ\text{C}$ .

17. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że proces wygrzewania cząsteczek  $\text{ZnO}$  prowadzi się bez dostępu powietrza lub w warunkach tlenowych.

## Rysunki

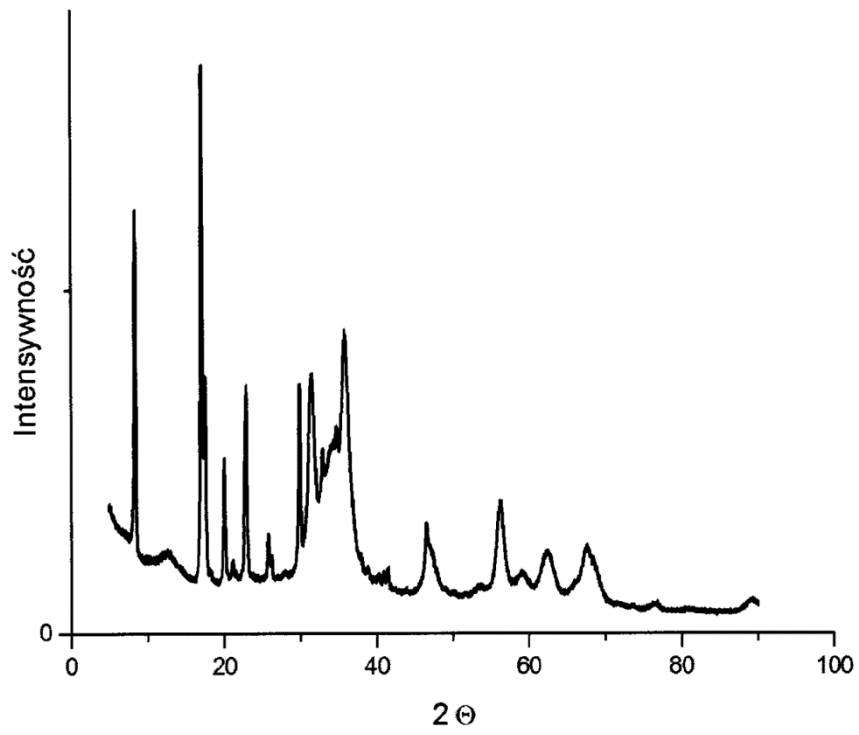


Fig. 1

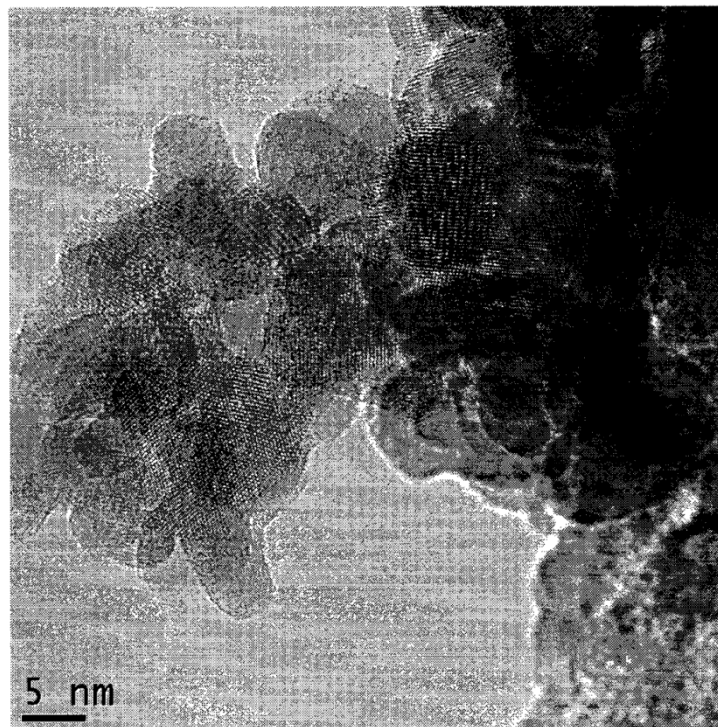


Fig 2.



Fig 3.

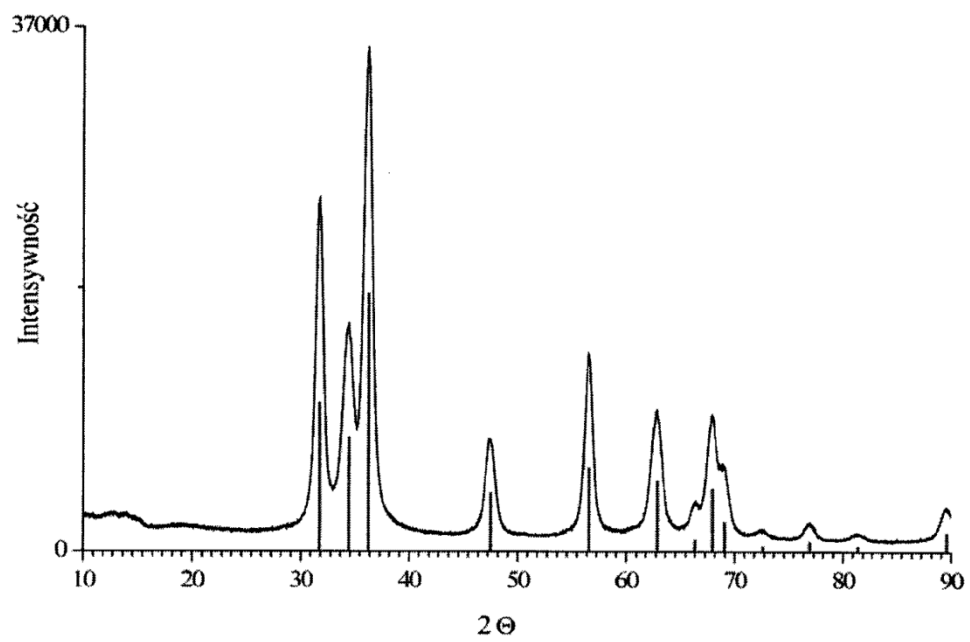


Fig 4.

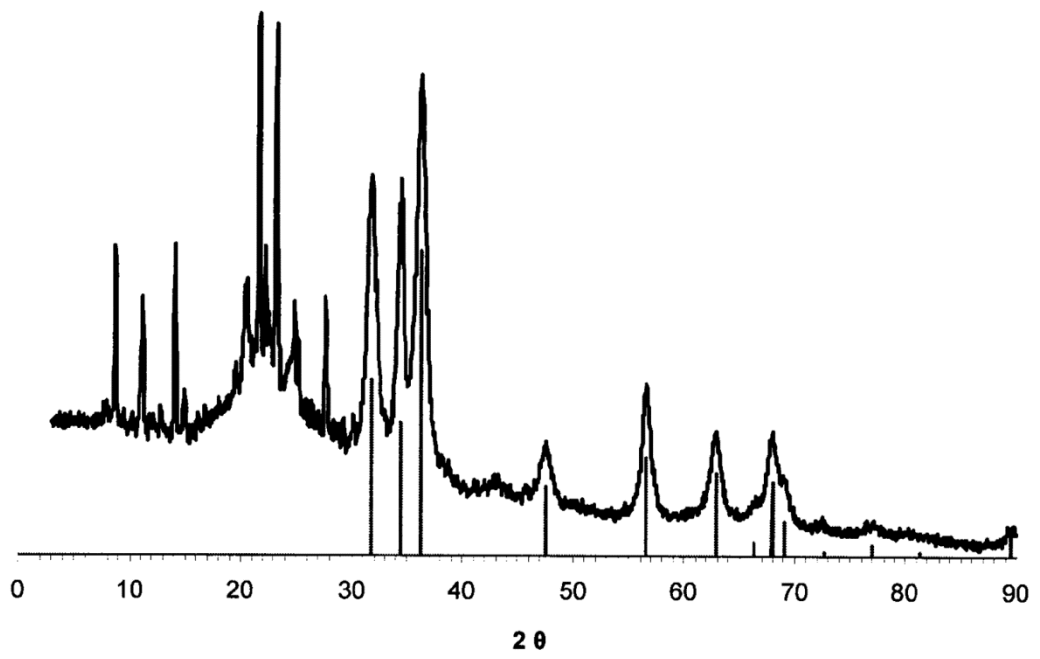


Fig. 5

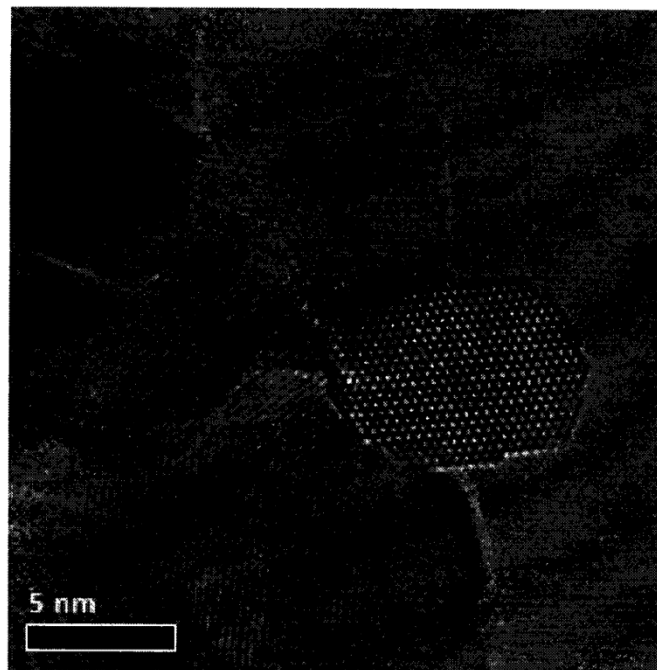


Fig. 6

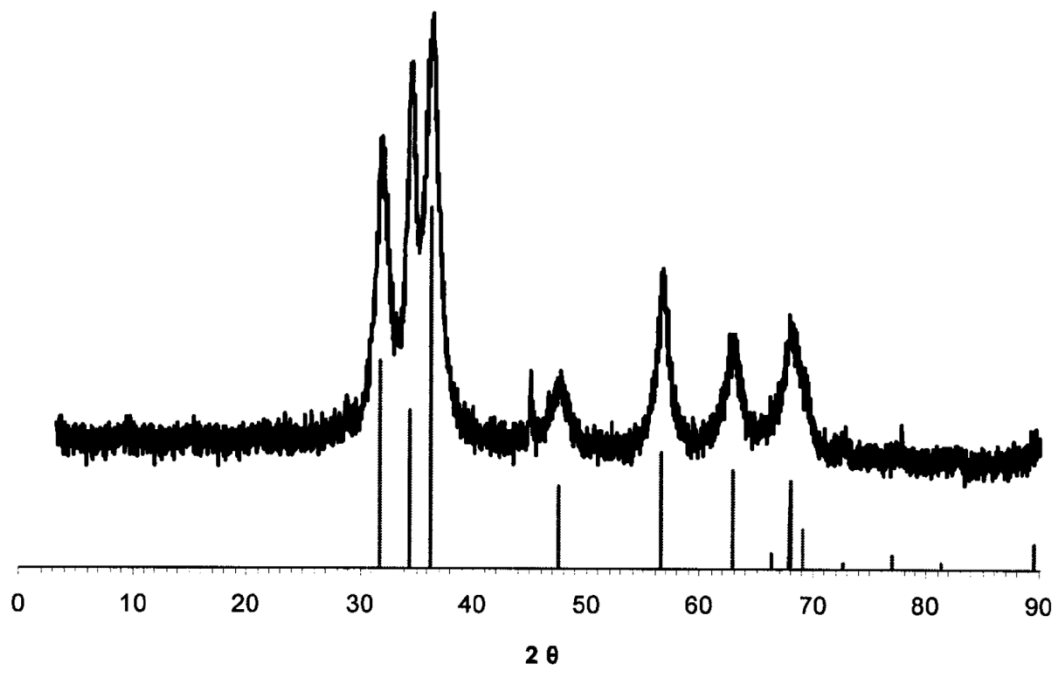


Fig. 7

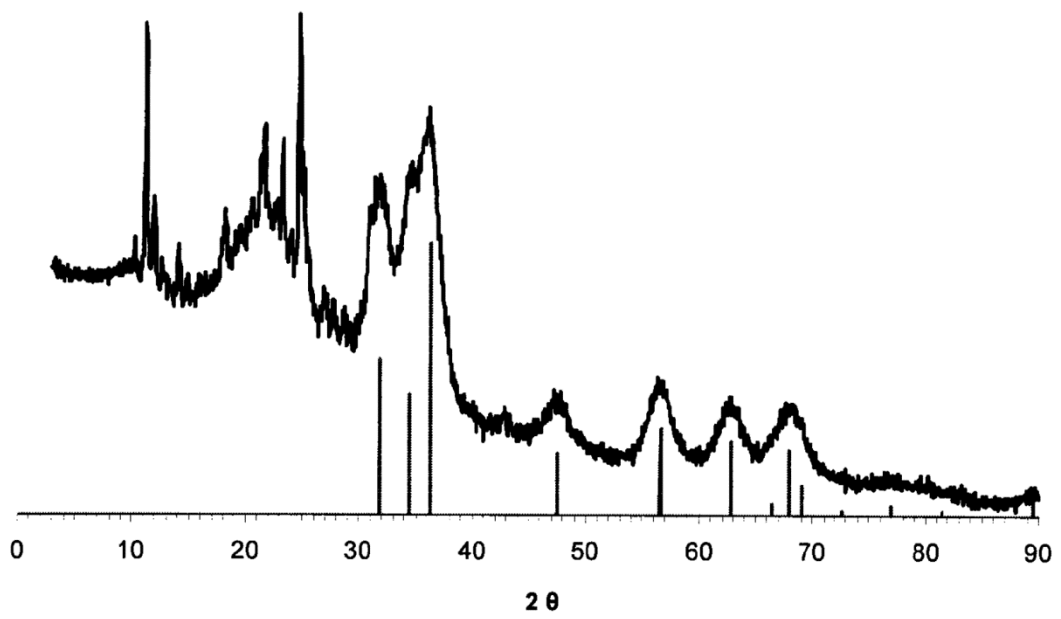


Fig. 8



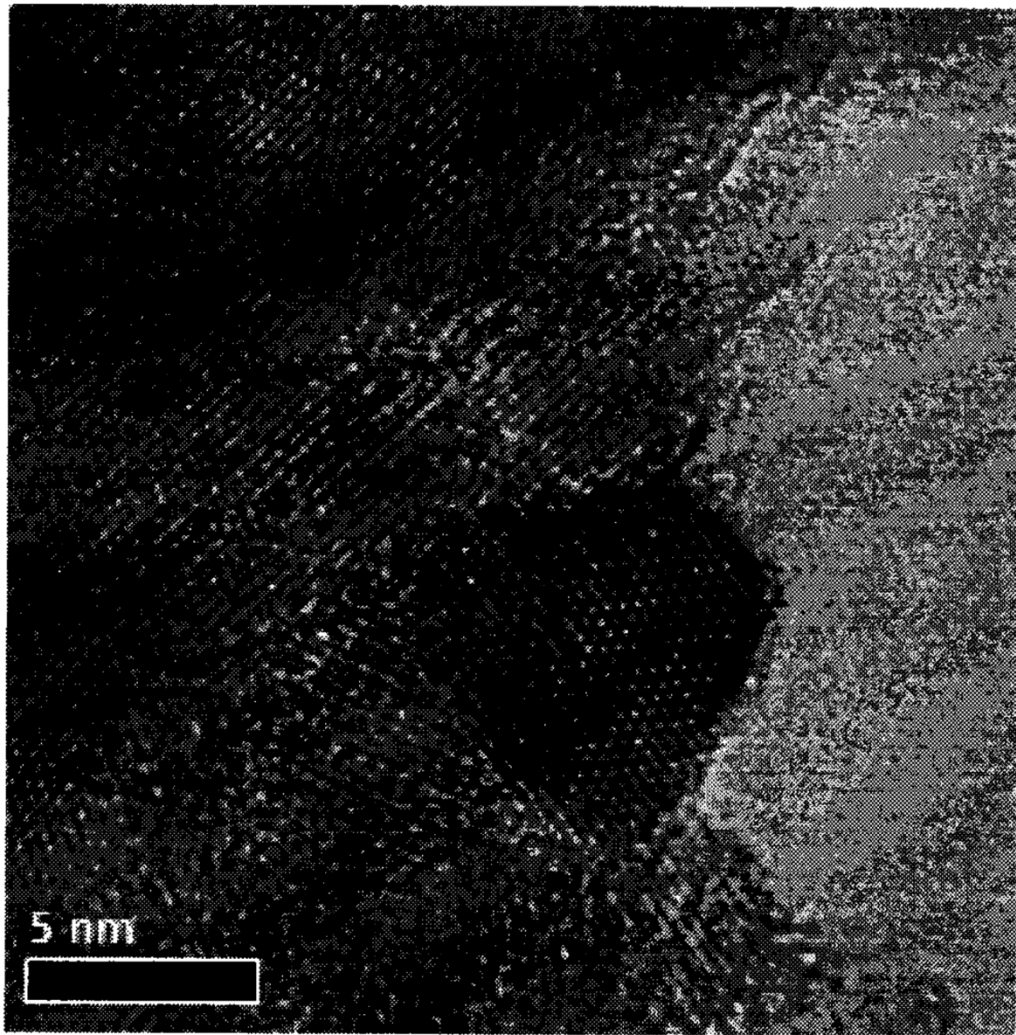


Fig. 9

