

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246832 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444260**

(22) Data zgłoszenia: **2023.03.30**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.10.07 BUP 41/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.17 WUP 11/2025**

(51) MKP:

C01G 19/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
GRZEGORZ MATYSZCZAK, Radom, PL
KRZYSZTOF KRAWCZYK, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania siarczku cyny (IV)

PL 246832 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczku cyny (IV) nadającego się do zastosowania na przykład jako sonokatalizator i fotokatalizator.

W stanie techniki istnieje wiele sposobów wytwarzania siarczku cyny (IV). Różnią się one postacią i jakością otrzymanego siarczku. Możliwe jest otrzymanie zarówno makroskopowych kryształów jak i nanometrycznych cząstek. Metody syntezy nanocząstek uwzględniają m.in. reakcje solwotermalne, sonochemiczne oraz w wysokowrzącym rozpuszczalniku.

Nanocząstki siarczku cyny (IV) SnS_2 o rozmiarach rzędu 24 nm można otrzymać metodą sonochemiczną używając chlorku cyny (IV) SnCl_4 , tioacetamidu oraz stężonego kwasu solnego jako substratów i wykorzystując sonikację pośrednią (myjkę ultradźwiękową o mocy 50 W generującą ultradźwięki o częstotliwości 33 kHz) trwającą 4 godziny [A. J. Khimani et al., Nano-Structures & Nano-Objects, 18, 2019, 100286; A. J. Khimani et al., Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis, 9, 2023, 100104].

Dodatkowo nanocząstki SnS_2 o rozmiarach rzędu 30 nm można otrzymać na drodze sonochemicznej poprzez reakcję chlorku cyny (IV) SnCl_4 i tioacetamidu w środowisku wodnym bez sprecyzowania typu sonikacji oraz parametrów ultradźwięków [H. Mukaibo et al., Journal of Power Sources, 119–121, 2003, 60–63].

W stanie techniki nie istnieją jednak sposoby, które pozwalałyby na uzyskanie siarczku cyny (IV) o rozmiarach rzędu 2–4 nm z zastosowaniem rozpuszczalników przyjaznych dla środowiska takich jak woda a ponadto takiego, który zapewniałby szybkie i łatwe oczyszczanie powstałego produktu.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania siarczku cyny (IV) o wzorze sumarycznym SnS_2 w postaci nanocząstek z zastosowaniem wody jako rozpuszczalnika w sposobie sonochemicznym z wytworzeniem wspomnianego produktu w postaci nanocząstek, które można w szybki i łatwy sposób oczyścić. Ponadto sposób ten miał być przyjazny dla środowiska z uwagi przede wszystkim na eliminację szkodliwych dotychczas stosowanych rozpuszczalników.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczku cyny (IV) w postaci nanocząstek z zastosowaniem pięciowodnego chlorku cyny (IV) oraz wody jako rozpuszczalnika w obecności tioacetamidu pod działaniem ultradźwięków obejmujący a) zmieszanie chlorku cyny (IV) z wodą destylowaną, następnie b) dodanie kolejno tioacetamidu i wody destylowanej i ponowne mieszanie oraz c) działanie ultradźwiękami charakteryzujący się tym, że stosunek wagowy pięciowodnego chlorku cyny (IV) do tioacetamidu zawiera się w przedziale 1,7–1,87 : 0,8–1,2 przy ilości wody zawierającej się w przedziale 18–22 ml, natomiast moc ultradźwięków zawiera się w zakresie 30 do 38 W/L przy częstotliwości 40 kHz, przy czym czas działania ultradźwiękami zawiera się w zakresie pomiędzy 55–125 minut.

Korzystnie sposób obejmuje ponadto oczyszczanie produktu uzyskanego w etapie c) sposobu, które jest prowadzone poprzez kolejno odwirowanie produktu z prędkością 8000 rpm przez czas zawierający się w przedziale 8–12 minut i usunięcie supernatantu, a następnie co najmniej jednokrotne powtórzenie sekwencji czynności: dodanie etanolu w ilości zawierającej się w przedziale 8–12 ml, poddanie działaniu ultradźwięków – o mocy zawierającej się w zakresie 30 do 38 W/L przy częstotliwości 40 kHz, odwirowanie z prędkością 8000 rpm, usunięcie etanolu.

Korzystnie wielkość nanocząstek zawiera się w przedziale 2–4 nm.

Sposób wytwarzania siarczku cyny (IV) według wynalazku w postaci nanocząstek charakteryzuje się łagodnymi warunkami prowadzenia reakcji, spełniającymi założenia tzw. „zielonej chemii”, a zastosowanie wody destylowanej jako rozpuszczalnika jest dodatkowo korzystne ze względu na uniknięcie stosowania wysokowrzących i toksycznych rozpuszczalników (np. oleiloamina) typowo wykorzystywanych w syntezie nanocząstek. Wykorzystanie wody destylowanej jako rozpuszczalnika wiąże się przede wszystkim z niższymi kosztami, mniejszą emisją zanieczyszczeń do środowiska oraz z większym bezpieczeństwem wykonywania syntezy. Nanocząstki siarczku cyny (IV) wytworzone tym sposobem mają niższe rozmiary niż w przypadku metod do tej pory ujawnionych oraz mogą znaleźć zastosowanie m.in. w procesach katalitycznych (np. fotokatalityczna degradacja związków organicznych, w tym występujących w odpadach komunalnych), w fotowoltaice do budowy ogniw słonecznych czy w konstrukcji sensorów chemicznych.

Wynalazek został przedstawiony za pomocą figur rysunku, na którym:

fig. 1. przedstawia obraz HR-TEM nanocząstek SnS_2 otrzymanych sonochemicznie.

Wynalazek został dalej zilustrowany za pomocą przykładów wykonania.

Przykłady wykonania

Syntezę prowadzono z użyciem myjki ultradźwiękowej (Shanghai ZX Trading Co., model PS-10A) generującej ultradźwięki o częstotliwości 40 kHz. Moc generowanych przez myjkę ultradźwięków wynosi 34 W/L (wartość wyznaczona kalorymetrycznie). Moc myjki wynosi 60 W. Reagentami są pięciowodny chlorek cyny (IV) (Chempur, cz.d.a.) oraz tioacetamid (Chempur, cz.d.a.). Jako rozpuszczalnik stosuje się wodę destylowaną.

Przykład 1

Synteza nanocząstek siarczku cyny (IV)

Synteza przebiega według następującej procedury: w kolbce stożkowej wyposażonej w magnetyczny element mieszający umieszczono 10 ml wody destylowanej, następnie dodano odważoną porcję chlorku cyny (IV) (702 mg) i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 10 minut, po czym dodano odważoną porcję tioacetamidu (376 mg) i w drugiej kolejności 10 ml wody destylowanej, i miesza kolejne 10 minut. Następnie kolbę zamknięto szczelnie korkiem i umieszczono w myjce ultradźwiękowej zalewając ją wodą wodociągową do poziomu cieczy w kolbce. Czas działania ultradźwięków wynosi od 60 do 120 minut (patrz tabela 1). Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną umieszczono w probówkach wirówkowych i odwirowano w czasie 10 minut przy obrotach 8000 rpm. Po zlaniu supernatantu osad zalano porcją etanolu w ilości 10 ml i poddano działaniu ultradźwięków przez okres 10 minut kilka razy mieszając osad z cieczą za pomocą pipety laboratoryjnej. Następnie powtórzono wirowanie we wspomnianych warunkach, po czym po zlaniu supernatantu dodano kolejną porcję etanolu (10 ml) i ponownie zastosowano ultradźwięki (czas trwania 10 minut). Po kolejnym wirowaniu (trzecim w kolejności) i zlaniu supernatantu dodano świeżą porcję etanolu (10 ml) i rozproszono w nim osad w ciągu 10 minut za pomocą ultradźwięków. W ten sposób uzyskano zawiesinę nanocząstek siarczku cyny (IV). Procentowa wydajność procesu w przeliczeniu na suchy proszek wynosi ok. 91,5–99% w zależności od zastosowanego czasu sonikacji w trakcie reakcji (tabela 1).

Tabela 1.
Zależność wydajności procesu od czasu sonikacji

Czas sonikacji (min)	Wydajność procesu (%)
60	91,5
120	99

Rozmiary nanocząstek mieszczą się w zakresie 2–4 nm (według obserwacji pod transmisyjnym mikroskopem elektronowym o wysokiej rozdzielczości) i nie zależą od czasu sonikacji (patrz fig. 1).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania siarczku cyny (IV) w postaci nanocząstek z zastosowaniem pięciowodnego chlorku cyny (IV) oraz wody jako rozpuszczalnika w obecności tioacetamidu pod działaniem ultradźwięków obejmujący a) zmieszanie chlorku cyny (IV) z wodą destylowaną, następnie b) dodanie kolejno tioacetamidu i wody destylowanej i ponowne mieszanie oraz c) działanie ultradźwiękami **znamienny tym**, że stosunek wagowy pięciowodnego chlorku cyny (IV) do tioacetamidu zawiera się w przedziale 1,7–1,87 : 0,8–1,2 przy ilości wody zawierającej się w przedziale 18–22 ml, natomiast moc ultradźwięków zawiera się w zakresie 30 do 38 W/L przy częstotliwości 40 kHz, przy czym czas działania ultradźwiękami zawiera się w zakresie pomiędzy 55–125 minut.
2. Sposób według zastrzeżenia 1 **znamienny tym**, że obejmuje ponadto oczyszczanie produktu uzyskanego w etapie c) sposobu, które jest prowadzone poprzez kolejno odwirowanie produktu z prędkością 8000 rpm przez czas zawierający się w przedziale 8–12 minut i usunięciu supernatantu, a następnie co najmniej jednokrotne powtórzenie sekwencji czynności:

dodanie etanolu w ilości zawierającej się w przedziale 8–12 ml, poddanie działaniu ultradźwięków – o mocy zawierającej się w zakresie 30 do 38 W/L przy częstotliwości 40 kHz, odwirowanie z prędkością 8000 rpm, usunięcie etanolu.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 **znamienny tym**, że wielkość nanocząstek zawiera się w przedziale 2–4 nm.

Rysunek

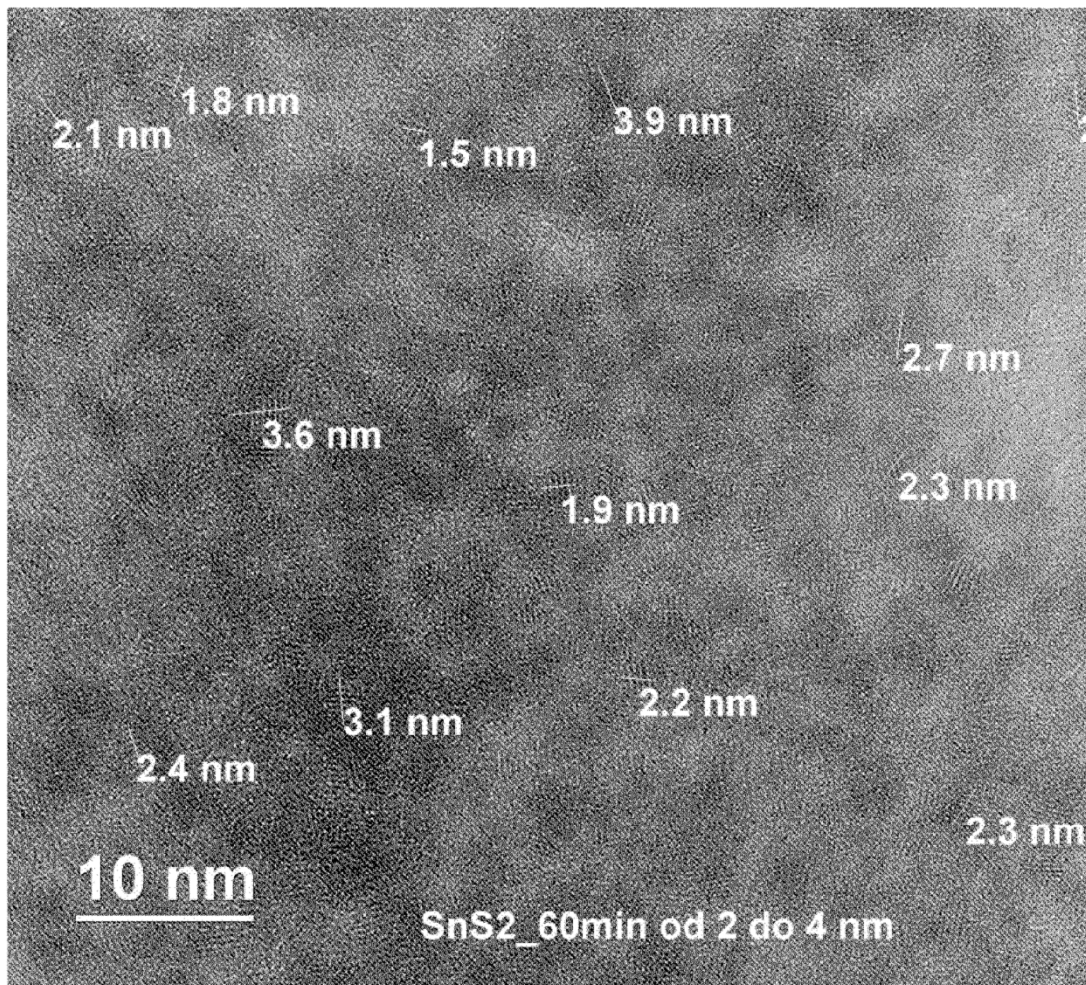


Fig. 1