

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237401**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **395977**

(51) Int.Cl.  
**C01G 23/047 (2006.01)**  
**B82B 3/00 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **16.08.2011**

(54)

**Sposób syntezywania nanocząstek tlenku tytanu (IV)**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**26.03.2012 BUP 07/12**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**19.04.2021 WUP 08/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**HELENA TETERYCZ, Wrocław, PL**

**DOMINIKA OLEŚ, Stronie Śląskie, PL**

**TOMASZ KOŹLECKI, Wrocław, PL**

**IZABELA POLOWCZYK, Wrocław, PL**

**OLGA RAC, Zgorzelec, PL**

**MARTA FIEDOT, Zgorzelec, PL**

**PATRYK HALEK, Krzyżowa Dolina, PL**

**GRZEGORZ HALEK, Krzyżowa Dolina, PL**

**KAMIL WIŚNIEWSKI, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Regina Kozłowska**

**PL 237401 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy nanocząstek dwutlenku tytanu, które mogą mieć szerokie zastosowanie w technikach sensorowych, nowoczesnej optoelektronice, medycynie oraz w przemyśle barwnikowym.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 198039, sposób otrzymywania  $\text{TiO}_2$  z czterochlorku tytanu, polega na tym, że z zolu stanowiącego roztwór czterochlorku tytanu w stężonym kwasie solnym, odpędza się czterokrotnie chlorki poprzez destylację w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  pod próżnią, dodając każdorazowo po odparowaniu do połowy pierwotnej objętości zolu, stężony kwas azotowy w stosunku objętościowym 1 : 1, następnie bezchlorkowy roztwór koloidalny  $\text{Ti}^{4+}$  odparowuje się do sucha, a otrzymaną pozostałość praży się przez 2 godziny w temperaturze  $500\text{--}700^\circ\text{C}$ , korzystnie  $600^\circ\text{C}$  do otrzymania krystalicznego  $\text{TiO}_2$ .

Sposób wytwarzania dwutlenku tytanu o poprawionej zdolności dyspergowania znany z polskiego opisu patentowego nr 179850 polega na tym, że miesza się w środowisku wodnym zbrylony dwutlenek tytanu wybrany z grupy składającej się z rutowego dwutlenku tytanu i pigmentowego dwutlenku tytanu. Po czym miele się na mokro utworzoną mieszaninę do uzyskania w niej  $50\text{--}70\%$  wagowych cząsteczek dwutlenku tytanu rozmiaru poniżej  $0,5\ \mu\text{m}$ . Następnie zmniejsza się wartość pH mieszaniny do wartości nieprzekraczającej 4,0, po czym dodaje się zasadę w ilości wystarczającej do uzyskania wartości pH mieszaniny w zakresie  $5\text{--}8$ . Usuwa się dwutlenek tytanu z mieszaniny i przemywa go.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 184799 sposób wytwarzania rutowego dwutlenku tytanu obejmuje kalcynowanie uwodnionego tlenku tytanu, przy czym stosuje się uwodniony tlenek tytanu o właściwościach tworzenia dwutlenku tytanu, w którym co najmniej  $99,0\%$  wagowych ma krystaliczną postać rutyłu po ogrzaniu do temperatury  $950^\circ\text{C}$  z szybkością  $1^\circ\text{C}/\text{minutę}$ . Reakcję kalcynowania prowadzi się do momentu wytworzenia dwutlenku tytanu, w którym co najmniej  $99,5\%$  wagowych ma krystaliczną postać rutyłu. Otrzymany produkt ma wąskie rozkłady wymiarów cząstek i wymiarów kryształów.

Sposób wytwarzania przewodzących tlenków metali znany z polskiego opisu patentowego nr 190088, polega na tym, że tlenek tytanu aktywuje się parami jodu lub jodem rozpuszczonym w rozpuszczalniku organicznym. Jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się korzystnie tetrachlorek węgla. Tlenek tytanu wytworzony tym sposobem przeznaczony jest do wytwarzania półprzewodników lub ich modyfikacji.

Nanometryczny proszek dwutlenku tytanu o specjalnym wyglądzie i sposób jego wytwarzania znane są z patentu chińskiego nr CN101333002. Nanometryczny proszek dwutlenku tytanu stanowi nanoproszek o strukturze rutyłu o postaci sferycznej, przy czym średnica kul wynosi  $100\text{--}200\ \text{nm}$ , a ich powierzchnia jest zaopatrzona w substancje w kształcie cierni. Sposób obejmuje w szczególności następujące etapy: w temperaturze  $0\text{--}10^\circ\text{C}$ , tetrachlorek tytanu dodaje się do mieszanego rozpuszczalnika organicznego częściowo zmieszanego z wodą lub nierozpuszczalnego w wodzie, w celu uzyskania roztworu czterochlorku tytanu o stężeniu molowym  $0,1\text{--}2\ \text{mol/l}$ ; po czym roztwór czterochlorku tytanu rozcieńcza się wodą, przy czym stosunek objętościowy wody do rozpuszczalnika organicznego wynosi od 1 do 10, następnie otrzymuje się klarowny i przezroczysty roztwór warstwowy, roztwór warstwowy miesza się przez  $1\text{--}4$  godzin w temperaturze  $60\text{--}120^\circ\text{C}$ . Otrzymany roztwór dojrzewa przez co najmniej jeden dzień, po czym z roztworu wytrąca się i sączy osad w celu przygotowania nanoproszku dwutlenku tytanu. Rozpuszczalnikiem organicznym jest alkohol lub alkan.

Sposób wytwarzania wodnego silnie zdyspergowanego nano-dwutlenku tytanu znany z chińskiego zgłoszenia patentowego nr CN101844805, polega na tym, że środek dyspergujący lub środek powierzchniowo czynny dodaje się do wody dejonizowanej w ilości do  $12\%$  wagowych i miesza, a do mieszanego roztworu wodnego dodaje się podczas mieszania kroplami roztwór wodny  $\text{TiCl}_4$  w ciągu  $20\text{--}60$  minut do całkowitego zhydrolizowania  $\text{TiCl}_4$ , otrzymaną zhydrolizowaną mieszaninę zawierającą hydrolyzaty  $\text{TiCl}_4$  miesza się dalej przez  $20\text{--}60$  minut, następnie dodaje się dejonizowaną wodę i ogrzewa z szybkością  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , przy czym mieszaninę miesza się i ogrzewa do temperatury od  $60^\circ\text{C}$  do  $100^\circ\text{C}$  w czasie od 2 do 8 godzin; tak otrzymany roztwór schładza się do temperatury pokojowej i odstawia na 6 godzin do 14 godzin, otrzymaną zawiesinę krystalicznego nano-dwutlenku tytanu filtruje się i przemywa wodą dejonizowaną w celu usunięcia jonów chlorkowych  $\text{Cl}^-$ .

Istota sposobu, według wynalazku, polega na tym, że wodny roztwór prekursora do zawierającego  $\text{Ti}^{+n}$  o stężeniu do  $15\%$  wagowych wybrany z grupy: chlorek tytanu (III) ( $\text{TiCl}_3$ ), chlorek tytanu (II) ( $\text{TiCl}_2$ ), chlorek tytanu (IV) ( $\text{TiCl}_4$ ), bromek tytanu (II) ( $\text{TiBr}_2$ ) oraz bromek tytanu (IV) ( $\text{TiBr}_4$ ) miesza się z wodnym roztworem surfaktantu niejonowego o stężeniu  $0,06\%$  wagowych wybranego z grupy: oksyetylenowanego oktylofenolu o HLB = 13,5, oksyetylenowany nonylofenol o HLB = 12,9, oksyetylenowany dodekanol o HLB = 9,7, oksyetylenowany nasycony alkohol łojowy, oksyetylenowany kwas stearynowy

o HLB 16,9, oksyetylenowany monooleinian sorbitanu o HLB = 15,0, oksyetylenowany monooleinian sorbitanu o HLB = 4,3, 2-cycloheksyletylo  $\beta$ -D-maltozyd, N-tlenek dodecyldimetyloaminy, kopolimer triblokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej powyżej 8000 Da i HLB = 24 oraz z wodnym roztworem polietylenoiminy o stężeniu 0,02% wagowych, w tak otrzymanym roztworze stężenia składników wynoszą: prekursora zawierającego jony  $Ti^{+n}$  od 0,023% do 0,225% wagowych, surfaktantu niejonowego od 0,0026% do 0,024% wagowych, polietylenoiminy od 0,00008% do 0,00072% wagowych, przy czym podczas mieszania stopniowo dodaje się wodny roztwór rzeczywisty utleniacza o stężeniu 0,02% wagowych wybrany z grupy: wodorotlenek amonu ( $NH_4OH$ ), wodorotlenek tetrametyloamoniowego ( $N(CH_3)_4OH$ ), wodorotlenek sodu ( $NaOH$ ), wodorotlenek potasu ( $KOH$ ).

Nanocząstki dwutlenku tytanu otrzymane sposobem według wynalazku, charakteryzują się kulistymi kształtami i rozmiarami od 5 do 50 nm. Nanostruktury tego typu wykazują właściwości fotokatalityczne, w jego obecności pod wpływem światła szybciej zachodzą reakcje chemiczne. Zaawansowane technologicznie powłoki fotokatalityczne z użyciem  $TiO_2$  mają mocne właściwości samoczyszczące, superhydrofilowe, antystatyczne, dezodoryzujące, czyszczące powietrze, wodę, są również mocnym filtrem UV. Właściwości fotokatalityczne dwutlenku tytanu w tym zakresie otworzyły nowe możliwości zastosowań w medycynie i dziedzinach pokrewnych. Burzliwie rozwija się również przemysł produkcji ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem m.in.  $TiO_2$ . Są to materiały bardzo interesujące ze względu na zależność ich właściwości fizycznych i chemicznych zarówno od kształtu, jak i wielkości cząstek. Ponadto korzystnym jest ich zastosowanie do tworzenia tkanin o bakteriobójczych właściwościach. Wspomniane właściwości umożliwiają ich szerokie zastosowanie w technikach sensorowych, nowoczesnej optoelektronice i medycynie.

Przedmiot wynalazku objaśniony jest w przykładzie realizacji i uwidoczniony na rysunku, który przedstawia zdjęcie nanoproszku tlenku tytanu (IV) wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

#### Przykład 1

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) polega na przygotowaniu mieszaniny składającej się z 0,5 ml wodnego roztworu prekursora zawierającego jony  $Ti^{3+}$  w postaci chlorku tytanu (III) ( $TiCl_3$ ) o stężeniu 15% wagowych, 1,2 ml wodnego roztworu polietylenoiminy o stężeniu 0,02% wagowych i 13,5 ml surfaktantu niejonowego w postaci wodnego roztworu oksyetylenowanego oktylofenolu o HLB = 13,5 o stężeniu 0,06% wagowych. Następnie mieszaninę dopełnia się wodą do objętości 100 ml. W tak otrzymanym roztworze stężenia poszczególnych składników wynoszą: prekursora jonów tytanu 0,075% wag.; polietylenoiminy 0,00024% wag.; surfaktantu niejonowego 0,008% wag. Całość poddaje się mieszaniu na mieszadle magnetycznym. Podczas mieszania dodaje się 6,3 ml utleniacza w postaci wodorotlenku amonu o stężeniu 0,02% wagowych, przy czym utleniacz dodaje się porcjami po 0,42 ml/min. Po dodaniu całej objętości wodorotlenku amonu należy pozostawić otrzymaną mieszaninę na 4 godziny, nie przerywając mieszania. Otrzymane nanocząstki  $TiO_2$  charakteryzują się kulistymi kształtami i rozmiarami ok. 5–10 nm.

#### Przykład 2

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) polega na przygotowaniu mieszaniny składającej się z 1,5 ml wodnego roztworu prekursora zawierającego jony  $Ti^{3+}$  w postaci chlorku tytanu (III) ( $TiCl_3$ ) o stężeniu 15% wagowych, 3,6 ml wodnego roztworu polietylenoiminy o stężeniu 0,02% wagowych i 39,4 ml surfaktantu niejonowego w postaci wodnego roztworu oksyetylenowanego oktylofenolu o HLB = 13,5 o stężeniu 0,06% wagowych. Następnie mieszaninę dopełnia się wodą do objętości 100 ml. W tak otrzymanym roztworze stężenia poszczególnych składników wynoszą: prekursora jonów tytanu 0,225% wag.; polietylenoiminy 0,00072% wag.; surfaktantu niejonowego 0,024% wag. Całość poddaje się mieszaniu na mieszadle magnetycznym. Podczas mieszania dodaje się 18,9 ml utleniacza w postaci wodorotlenku amonu o stężeniu 0,02% wagowych, przy czym utleniacz dodaje się porcjami po 0,42 ml/min.

#### Przykład 3

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) polega na przygotowaniu mieszaniny składającej się z 0,15 ml wodnego roztworu prekursora zawierającego jony  $Ti^{3+}$  w postaci chlorku tytanu (III) ( $TiCl_3$ ) o stężeniu 15% wagowych, 0,4 ml wodnego roztworu polietylenoiminy o stężeniu 0,02% wagowych i 4,4 ml surfaktantu niejonowego w postaci wodnego roztworu oksyetylenowanego oktylofenolu o HLB = 13,5 o stężeniu 0,06% wagowych. Następnie mieszaninę dopełnia się wodą do objętości 100 ml. W tak otrzymanym roztworze stężenia poszczególnych składników wynoszą: prekursora jonów tytanu 0,023% wag.; polietylenoiminy 0,00008% wag.; surfaktantu niejonowego 0,0026% wag. Całość

poddaje się mieszaniu na mieszadle magnetycznym. Podczas mieszania dodaje się 2,1 ml utleniacza w postaci wodorotlenku amonu o stężeniu 0,02% wagowych, przy czym utleniacz dodaje się porcjami po 0,42 ml/min.

#### Przykład 4

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim lub trzecim, z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany nonylofenol o HLB = 12,9.

#### Przykład 5

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim lub trzecim, z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany dodekanol o HLB = 9,7.

#### Przykład 6

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim lub trzecim, z tą różnicą, że zamiast surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany nasycony alkohol łojowy.

#### Przykład 7

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim lub trzecim, z tą różnicą, że zamiast surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany kwas stearynowy o HLB 16,9.

#### Przykład 8

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim lub trzecim, z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany monooleinian sorbitanu o HLB = 15,0.

#### Przykład 9

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim lub trzecim, z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany monooleinian sorbitanu o HLB = 4,3.

#### Przykład 10

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim lub trzecim, z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest 2-cycloheksyletylo  $\beta$ -D-maltozyd.

#### Przykład 11

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim lub trzecim, z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest N-tlenek dodecyldimetyloaminy.

#### Przykład 12

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim lub trzecim, z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest kopolimer triblokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej powyżej 8000 Da i HLB = 24.

#### Przykład 13

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie od pierwszego do dwunastego, z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony  $Ti^{3+}$  jest chlorek tytanu (II) ( $TiCl_2$ ).

#### Przykład 14

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie od pierwszego do dwunastego, z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony  $Ti^{3+}$  jest chlorek tytanu (IV) ( $TiCl_4$ ).

#### Przykład 15

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie od pierwszego do dwunastego, z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony  $Ti^{3+}$  jest bromek tytanu (II) ( $TiBr_2$ ).

#### Przykład 16

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie od pierwszego do dwunastego, z tą różnicą, że prekursorem zawierającym jony  $Ti^{3+}$  jest bromek tytanu (IV) ( $TiBr_4$ ).

#### Przykład 17

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie od pierwszego do dwunastego, z tą różnicą, że utleniaczem jest wodorotlenek tetrametyloamoniowy ( $N(CH_3)_4OH$ ).

#### Przykład 18

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie od pierwszego do dwunastego, z tą różnicą, że utleniaczem jest wodorotlenek potasu (KOH).

#### Przykład 19

Sposób syntezy nanocząstek tlenku tytanu (IV) przebiega jak w przykładzie od pierwszego do dwunastego, z tą różnicą, że utleniaczem jest wodorotlenek sodu (NaOH).

## Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób syntezowania nanocząstek tlenku tytanu (IV) polegający na tym, że wodny roztwór prekursora zawierającego jony tytanu miesza się z wodnym roztworem surfaktantu, **znamienny tym**, że wodny roztwór prekursora zawierającego  $Ti^{+n}$  o stężeniu do 15% wagowych wybrany z grupy: chlorek tytanu (III) ( $TiCl_3$ ), chlorek tytanu (II) ( $TiCl_2$ ), chlorek tytanu (IV) ( $TiCl_4$ ), bromek tytanu (II) ( $TiBr_2$ ) oraz bromek tytanu (IV) ( $TiBr_4$ ) miesza się z wodnym roztworem surfaktantu niejonowego o stężeniu 0,06% wagowych wybranego z grupy: oksyetylenowanego oktylofenolu o HLB = 13,5, oksyetylenowany nonylofenol o HLB = 12,9, oksyetylenowany dodekanol o HLB = 9,7, oksyetylenowany nasycony alkohol łojowy, oksyetylenowany kwas stearynowy o HLB 16,9, oksyetylenowany monooleinian sorbitanu o HLB = 15,0, oksyetylenowany monooleinian sorbitanu o HLB = 4,3, 2-cycloheksyletylo  $\beta$ -D-maltozyd, N-tlenek dodecylodimetyloaminy, kopolimer triblokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej powyżej 8000 Da i HLB = 24 oraz z wodnym roztworem polietylenoiminy o stężeniu 0,02% wagowych, w tak otrzymanym roztworze stężenia składników wynoszą: prekursora zawierającego jony  $Ti^{+n}$  od 0,023% do 0,225% wagowych, surfaktantu niejonowego od 0,0026% do 0,024% wagowych, polietylenoiminy od 0,00008% do 0,00072% wagowych, przy czym podczas mieszania stopniowo dodaje się wodny roztwór rzeczywisty utleniacza o stężeniu 0,02% wagowych wybrany z grupy: wodorotlenek amonu ( $NH_4OH$ ), wodorotlenek tetrametyloamoniowego ( $N(CH_3)_4OH$ ), wodorotlenek sodu (NaOH), wodorotlenek potasu (KOH).

## Rysunek

