

Sposób wytwarzania mezoporowatych materiałów opartych na nanocząstkach węglanu cynku oraz zastosowanie

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mezoporowatych materiałów opartych na nanocząstkach węglanu cynku, takich jak kserożele lub aerożele składające się z tych nanocząstek, nie zawierających zanieczyszczeń w postaci innych soli nieorganicznych bądź wody. Wynalazek dotyczy również zastosowania otrzymywanych tych sposobem materiałów.

Węglan cynku (II) $ZnCO_3$ jest cennym surowcem przemysłowym powszechnie wykorzystywanym przy produkcji poliestrów i włókien celulozowych, żywic ognioodpornych, kosmetyków oraz farmaceutyków. Dodatkowo węglan cynku stosowany jest jako katalizator do hydrowyafinacji olejów roślinnych przy produkcji oleju napędowego oraz w medycynie jako środek impregnujący węgiel aktywny np. w respiratorach przy usuwaniu toksycznych gazów, takich jak SO_2 i HCN . Ponadto, w ostatnim czasie węglan cynku stosowany jest jako tani, łatwo dostępny prekursor do otrzymywania nanometrycznego tlenku cynku, znajdującego szerokie zastosowanie w takich dziedzinach jak ceramika, elektronika, optyka, kataliza, medycyna czy przemysł chemiczny. Podejście to zostało przedstawione w opisie patentowym US6503475, gdzie nanometryczny ZnO uzyskano poprzez ucieranie w młynie kulowym odpowiednich prekursorów $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$ oraz matrycy zmniejszającej wielkość powstających ziaren prekursora np. $NaCl$ (P.G. McCormick, Takuya Tzuzuki, Advanced Nano Technologies Pty Ltd., US Patent 6503475B1, 2003). Dekompozycja otrzymanego w postaci proszku prekursora prowadzono na powietrzu w temp. $300^\circ C$, a zanieczyszczenia w postaci $NaCl$ odmywano wodą destylowaną. Mechanizm termodekompozycji $ZnCO_3$ jest dobrze poznany, co więcej, wykazano, że kluczową rolę w otrzymywaniu nanometrycznego ZnO o małej wielkości cząstek oraz małej polidispersji odgrywa czystość i stopień krystaliczności stosowanego prekursora (W.Wu, Q.Jiang, Materials Letters, 2006, 60, 2791).

Najpowszechniej stosowaną metodą syntezy węglanu cynku jest reakcja hydratowanych soli $Zn(II)$ z węglanowymi i wodorowęglanowymi solami metali alkalicznych lub wodorowęglanami amonu, często w obecności $NaOH$ lub mocznika, w wyniku której

otrzymuje się węglany o różnej zawartości wody, pomiędzy $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ (F. Kovacs, L. Maroti, M. Szelestei; L. Nagy; L. Vidra; G. Honti; F. Szego, Mikrokemia Ipari Kiszovetheze, FR Patent 2593801, 1987; M. Mansmann, K. Schneider, Bayer A.G, DE Patent 2404049, 1975). Węglan cynku charakteryzujący się wysoką krystalicznością otrzymywany jest metodą mikroemulsyjną wykorzystującą sole $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ i $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ jako prekursorzy (Y.B. Feng, W.Q. Lu, J.Y. Cao, Z. Cai, P.F. Wang, Chin. J. Inorg. Chem., 2003, 4, 428) oraz w reakcjach w ciele stałym poprzez ucieranie $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ z NH_4HCO_3 w obecności surfaktantów jako czynników temp latujących (W. Wu, Q. Jiang, Materials Letters, 2006, 60, 2791).

Jedyną z nielicznych dotychczas przedstawionych metod uzyskiwania bezwodnego krystalicznego ZnCO_3 jest hydrotermalna synteza z wykorzystaniem prekursorów nieorganicznych ZnCl_2 i K_2CO_3 (S. Zhang, H. Fortier, J.R. Dahn, Mater. Res. Bull., 2004, 39, 1939). Natomiast jedynym przykładem mezoporowatego węglanu cynku, posiadającego pory w zakresie wielkości od 2 do 100 nm (śr. 27.3 nm), jest materiał uzyskany w wyniku równomolowej reakcji wodnych roztworów ZnCl_2 i Na_2CO_3 przedstawiony w opisie patentowym EP2249771. Powierzchnia właściwa tego materiału wyznaczona na podstawie absorpcji gazu (metoda BET) wyniosła $62.4 \text{ m}^2/\text{g}$. Ponadto materiał ten okazał się wydajnym prekursorem syntezy mezoporowatych nanocząstek ZnO , znajdujących zastosowanie w produkcji transparentnych kompozytów fotopochłaniających o szerokim spectrum działania.

Aerozele są to materiały zbudowane z porowatej trójwymiarowej sieci tworzonej przez nanocząstki, która wypełniona jest powietrzem. Nanostrukturalna budowa tych materiałów zapewnia im unikalne właściwości, takie jak bardzo wysoka powierzchnia właściwa (aż do $1000 \text{ m}^2/\text{g}$), porowatość aż do 99.8% obj., transparentność, bardzo mała gęstość (nawet $3 \text{ mg}/\text{cm}^3$) oraz bardzo dobre właściwości izolujące ($\lambda=0.01-0.02 \text{ W}/\text{mK}$). Te właściwości zadecydowały o wykorzystaniu aerozeli do produkcji farmaceutyków i kosmetyków, urządzeń akustycznych i optycznych, katalizatorów, półprzepuszczalnych membran, złożów jonowymiennych, adsorbentów oraz materiałów izolacyjnych.

Powszechnie stosowana metoda syntezy aerozeli opiera się na reakcji zol-żel, czyli na syntezie żelu z substratów będących związkami ulegającymi kontrolowanej hydrolizie oraz kondensacji. Synteza aerozeli przebiega dwuetapowo; w pierwszym z nich otrzymywane są mokre żełe składające się z sieci nanocząstek, której pory wypełnione są rozpuszczalnikiem, następnie mokry żel poddawany jest suszeniu, w wyniku czego formowany jest aerożel. Do tej pory najwięcej uwagi poświęcano aerożelom bazującym na krzemionce (S.S. Kistler,

Nature, **1931**, 741), które uzyskuje się w reakcji zol-żel z alkoholanów krzemu jako prekursorów. W pierwszym etapie w obecności odpowiedniego katalizatora (HCl, NH₄OH) następuje hydroliza wiązania alkoksylogowego, która prowadzi do utworzenia wiązania hydroksylogowego. W kolejnym etapie dochodzi do reakcji kondensacji pomiędzy ligandem hydroksylogowym i alkoksylogowym lub alternatywnie pomiędzy dwoma ligandami hydroksylogowymi, co prowadzi do utworzenia sieci nanocząstek tlenkowych. Ta sama metoda została wykorzystana do syntezy aerożeli opartych na nanocząstkach tlenków metali np. TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, V₂O₅, MoO₂ oraz Nb₂O₅ z użyciem alkoholanów tych metali jako prekursorów (N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1998**, 37, 23). Odrębną kategorię stanowią aerożele bazujące na związkach metali ziem alkalicznych np. CaCO₃ (J. Plank, H. Hoffmann, J. Schoellkopf, W. Seidl, I. Zeitler, Z. Zhang, *Res. Lett. Mater. Sci.*, **2009**, 1), MgCO₃ (T.Kornprobst, J. Plank, *J Non-Crys. Sol.*, **2013**, 361, 100), otrzymywane w reakcji zol-żel alkoholanów tych metali z CO₂. Materiały te ze względu na swoją kompatybilność z cementem oraz nanoporowatą strukturę stanowią alternatywę dla tradycyjnych technologii ocieplania budynków.

Po etapie hydrolizy następuje proces zwany starzeniem żelu, polegający na formowaniu się jego trójwymiarowej struktury - sieciowanie i polimeryzacja. Najczęściej podczas tego etapu obserwuje się zwiększenie lepkości otrzymanego żelu. Etap ten jest ściśle zależny od: temperatury, czasu, ilości wody i stężenia prekursora. Zastosowanie konwencjonalnych metod suszenia prowadzi do zniszczenia struktury sieci nanocząstek i prowadzi do otrzymania tak zwanych ksero żeli (C.J. Brinker, R. Sehgal, S.L. Hietala, R. Deshpande, D.M. Smith, D. Loy, C.S. Ashley, *J. Membr. Sci.*, **1994**, 94, 85). Alternatywnym podejściem jest suszenie mokrego żelu w warunkach nadkrytycznych, co pozwala na zachowanie pierwotnej struktury sieci nanocząstek, dzięki czemu otrzymywany jest nanoporowaty aerożel.

Aerożele bazujące na nanocząstkach ZnCO₃ nie zostały do tej pory opisane w literaturze. Głównym problemem związanym z ich syntezą jest szybka agregacja wytwarzanych nanocząstek ZnCO₃ w środowisku wodnym i wypadanie bezpostaciowych mezoporowatych proszków o zaburzonej stechiometrii.

Jedną z najbardziej obiecujących metod syntezy ZnO jest termiczna dekompozycja ZnCO₃ ze względu na stosunkowo niskie koszty jego wytwarzania. Jednakże wszystkie opisane powyżej metody syntezy nanocząstek ZnCO₃ oraz materiałów mezoporowatych prowadzą do materiałów zanieczyszczonych jonami pochodzącymi od użytego prekursora (jony alkoholanowe, aniony pochodzące od kwasów nieorganicznych etc.) oraz cząsteczkami

wody. Dodatkowo hydraty ZnCO_3 wykazują relatywnie niską krystaliczność i łatwo adsorbują na swojej powierzchni zanieczyszczenia. W konsekwencji przekształcenie termiczne zanieczyszczonych prekursorów ZnCO_3 będzie powodowało powstawanie zanieczyszczonych faz ZnO o zaburzonej stechiometrii i ograniczonym zastosowaniu w elektronice czy medycynie (np. jako nośniki leków). Tym samym niezwykle istotne jest opracowanie syntezy czystych materiałów ZnCO_3 .

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mezoporowatych materiałów opartych na nanocząstkach węglanu cynku w formie aerozeli lub kserozeli składających się z tych nanocząstek, nie zawierających zanieczyszczeń w postaci innych soli nieorganicznych bądź wody. Wynalazek dotyczy również zastosowania otrzymywanych tym sposobem wymienionych powyżej żeli.

Sposób wytwarzania mezoporowatych materiałów opartych na nanocząstkach węglanu cynku w formie aerozeli lub kserozeli metodą zol-żel, w której prekursor nanocząstek poddaje się działaniu dwutlenku węgla w formie gazowego CO_2 lub stałego CO_2 , otrzymany koloid węglanu cynku poddaje się starzeniu, a następnie suszy się otrzymany mokry żel, według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako prekursor nanocząstek ZnCO_3 stosuje się związek o wzorze $\text{R}_x\text{Zn}(\text{OH})_y$, gdzie R oznacza grupę metylową, etylową lub tert-butyłową, a współczynniki x i y zawierają się w przedziałach $0.1 \leq x \leq 1.9$ oraz $0.1 \leq y \leq 1.9$, przy czym $x+y=2$, generowany *in situ* w roztworze lub otrzymany poprzez rozpuszczenie monokryształów prekursora w rozpuszczalniku.

Prekursor $\text{R}_x\text{Zn}(\text{OH})_y$ wytwarza się w bezpośredniej reakcji związku dialkilocynkowego R_2Zn , w którym R ma podane wyżej znaczenie, z wodą. Korzystnie reakcję z wodą przeprowadza się dla stosunków molowych $\text{R}_2\text{Zn}:\text{H}_2\text{O}$ zawierającego się w przedziale od 1:0.1 do 1:2. Korzystnie reakcję z wodą przeprowadza się dla stosunków molowych zawierających się w przedziale 1:0.5 do 1:1.5.

Jako rozpuszczalnik stosuje się donorowe, jak i niedonorowe rozpuszczalniki organiczne. Korzystnie rozpuszczalnik wybiera się z grupy zawierającej: toluen, benzen, ksylen, tetrahydrofuran, dioksan, eter dietylowy, dimetoksyetan, chlorek metylenu, chlorek etylu, dichloroetan lub ich mieszaniny. Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się odtlenione i odwodnione toluen, benzen, ksylen, tetrahydrofuran, dioksan, eter dietylowy, dimetoksyetan, chlorek metylenu, chlorek etylu, dichloroetan lub ich mieszaniny.

Korzystnie proces otrzymywania nanocząstek ZnCO_3 prowadzi się w zakresie temperatur -25°C - 100°C , korzystniej -15°C - 50°C .

Korzystnie proces otrzymywania nanocząstek ZnCO_3 prowadzi się w zakresie ciśnienia 1-50 atm., korzystniej 10-50 atm.

Korzystnie proces otrzymywania nanocząstek ZnCO_3 prowadzi się przez czas 10 minut do 48 godzin.

Proces starzenia nanocząstek ZnCO_3 można prowadzić przez czas od 24 godzin do 3 miesięcy, a korzystnie od 48 godzin do 4 tygodni.

Otrzymane w formie mokrego żelu nanocząstki ZnCO_3 suszy się w celu uzyskania suchego porowatego żelu. Korzystnie mokry żel nanocząsteczkowego ZnCO_3 suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem, korzystniej w temp. $25-70^\circ\text{C}$ przy ciśnieniu atmosferycznym, najkorzystniej poprzez zastosowanie nadkrytycznego CO_2 .

Otrzymane w procesie suszenia suche mezoporowate żele złożone z nanocząstek ZnCO_3 stosuje się zgodnie z wynalazkiem jako prekursor w syntezie porowatego nanocząsteczkowego ZnO przez termiczną dekompozycję ZnCO_3 . W tym celu mezoporowate materiały otrzymane zgodnie z wynalazkiem wygrzewa się w zakresie temperatur $200-1000^\circ\text{C}$, korzystniej $200-500^\circ\text{C}$. Korzystnie proces wygrzewania nanocząsteczkowych żeli ZnCO_3 prowadzi się bez dostępu powietrza lub w warunkach tlenowych.

W wyniku ekspozycji na działanie CO_2 opisywanego prekursora typu RZnOH otrzymuje się jako produkt przejściowy pochodne wodorowęglanowe RZnHCO_3 , które następnie rozkładają się z uwolnieniem lotnego alkanu (R-H) pochodzącego z protonolizy wiązania cynk-węgiel i wytworzenia molekularnego ZnCO_3 organizującego się w nanocząstki ZnCO_3 . Zastosowanie opisywanych prekursorów metaloorganicznych typu RZnOH oraz zapewnienie bezwodnych warunków reakcji pozwolą otrzymać jednorodne, mezoporowate, chemicznie czyste fazy ZnCO_3 , pozbawione zanieczyszczeń w postaci jonów alkoholowych, soli kwasów nieorganicznych czy wody.

Zastosowanie prekursorów metaloorganicznych pozwala także wykluczyć wszystkie inne niedogodności związane z syntezą nanocząstek ZnCO_3 oraz materiałów mezoporowatych drogą nieorganiczną, takie jak *i)* zanieczyszczenia fazy ZnCO_3 obcymi metalami *ii)* konieczność odmywania powstających zanieczyszczeń w postaci soli nieorganicznych *iii)* konieczność suszenia pozostającej w materiale wody *iv)* konieczność stosowania wysokich temperatur *v)* konieczność stosowania polimerów jako czynników templatujących *vi)*

konieczności rozdrabniania powstających faz ZnCO_3 . Sposobem według wynalazku otrzymuje się ZnCO_3 o rozmiarach nanometrycznych bez użycia dodatkowych substancji stabilizujących – surfaktantów, które mogą okazać się źródłem dodatkowych zanieczyszczeń. Otrzymywanie niezanieczyszczonych wodą nanocząstek ZnCO_3 według niniejszego wynalazku jest możliwe w niższych niż obecnie stosowane temperaturach.

Ponadto opisywana metoda, w porównaniu z informacjami dotyczącymi literatury przedmiotu zgłoszenia, charakteryzuje się znacząco krótszym czasem starzenia się nanocząstek i ich agregacji w materiały mezoporowate. Żelowanie opisywanych układów reakcyjnych następuje już po 24 godzinach od wystawienia na działanie CO_2 , podczas gdy czas potrzebny na samoorganizację w mokre żełe opisywanych w literaturze układów wynosi przynajmniej 2 tygodnie.

Stosowanie odpowiedniej metody suszenia pozwala otrzymać materiał o pożądanym wielkościach porów. Natomiast zastosowanie zwiększonego ciśnienia CO_2 pozwala na znaczne skrócenie czasu syntezy mezoporowatego ZnCO_3 . Z kolei wygrzewanie zastosowane po etapie suszenia pozwala otrzymać porowate nanostruktury ZnO o założonej wielkości w sposób kontrolowany.

Otrzymane w sposób według wynalazku żełe w zależności od warunków prowadzenia procesu (rodzaj prekursora, temperatura, czas, ciśnienie, sposób suszenia) charakteryzują się wielkościami tworzących je nanocząstek ZnCO_3 w zakresie 2-20 nm oraz wielkością porów w przedziale 2-100 nm [makroporów (>50 nm) oraz mezoporów (2-50 nm)] w badanym materiale. Otrzymane żełe charakteryzują się gęstością w zakresie 0.08-0.45 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ typową dla aerożeli, oraz porowatością na poziomie 90-98%.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach oraz na rysunku, na którym:

Fig. 1 przedstawia zdjęcia mezoporowatego ZnCO_3 : (a) zdjęcie SEM obrazujące obecność mezo- i makroporów w otrzymanym materiale; (b,c) zdjęcie STEM przedstawiające nanocząstki ZnCO_3 ; (d) zdjęcie HRTEM pojedynczej nanocząstki ZnCO_3 (odległości pomiędzy płaszczyznami – fringe-charakterystyczne dla ZnCO_3),

Fig. 2 przedstawia izotermę adsorpcji (kwadraty) i desorpcji (trójkąty) N_2 w temperaturze 77K,

Fig. 3 przedstawia zdjęcie HRTEM żelu starzonego 1 dzień pokazujące nanocząstki ZnCO_3 o średnicy około 8 nm,

Fig. 4 przedstawia zdjęcie SEM żelu złożonego z ZnCO_3 potwierdzające obecność mezo- i makroporów w otrzymanym materiale,

Fig. 5 przedstawia zdjęcie HRTEM tlenku cynku otrzymanego w wyniku termicznej dekompozycji mezoporowatego ZnCO_3 .

Przykład 1.

Otrzymywanie materiałów mezoporowatych ZnCO_3 z $[\text{}^t\text{BuZnOH}]_6$ w wyniku ekspozycji roztworu monokryształów prekursora na działanie atmosfery CO_2 .

Monokryształy $[\text{}^t\text{BuZnOH}]_6$ (0,200 g, 1,43 mmol) rozpuszczono w THF (10,0 mL) oraz poddano ekspozycji na atmosferę CO_2 pochodzącego z butli w temperaturze pokojowej pod normalnym ciśnieniem. Po 24 h zaobserwowano zżelowanie mieszaniny poreakcyjnej. Powstały biały, mokry żel pozostawiono do starzenia na dwa tygodnie w temperaturze pokojowej. Uzyskano zawiesinę ciała stałego, którą rozdzielono poprzez dekantację. Produkt wyizolowano z wydajnością 95% (0,171g). Żel suszony był na powietrzu przez 3 h w warunkach normalnych. Wykonano analizę elementarną oraz widmo IR otrzymanego żelu, które potwierdzają wydatną transformację prekursora do ZnCO_3 . Natomiast zdjęcia HRTEM otrzymanego żelu dowodzą, że materiał składa się z połączonej sieci sferycznych nanocząstek, o średnicy około 8 nm (Fig. 1d). Wykonano również zdjęcia SEM, które przedstawiają obecność makroporów (>50 nm) oraz mezoporów (2-50 nm) w badanym materiale (Fig. 1 a,b,c). Porowatość zsyntetyzowanego ZnCO_3 określona została z analizy adsorpcji/desorpcji azotu, w temperaturze 77 K wyniosła $250 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Fig. 2). Ponadto wyznaczona izoterma adsorpcji azotu posiada kształt charakterystyczny dla materiałów mezoporowatych. Średnia wielkość porów wyznaczona metodą Barretta–Joynera–Halendy wynosi 7-15 nm, natomiast powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą Brunauer–Emmett–Teller (BET) wynosi $91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Przykład 2

Otrzymywanie materiałów mezoporowatych ZnCO_3 z $(\text{RZnOH})_x$ (R= Me, Et, ${}^t\text{Bu}$) w wyniku ekspozycji prekursora generowanego *in situ* na działanie atmosfery CO_2 .

Do 4 ml toluenu w temp. -78°C dodano roztwór Et_2Zn (1ml, 1 mmol) w toluenie w atmosferze gazu obojętnego. Do roztworu za pomocą mikrolitowej strzykawki wkroplono wodę (18 μl , 1 mmol). Reakcję prowadzono 0.5 h godziny w temperaturze pokojowej, następnie mieszaninę poreakcyjną poddano ekspozycji na działanie czystego CO_2 pod ciśnieniem normalnym. Po 24 h zaobserwowano zżelowanie mieszaniny poreakcyjnej.

Powstały biały, mokry żel pozostawiono do starzenia na dwa tygodnie w temperaturze pokojowej. Uzyskano zawiesinę ciała stałego, którą rozdzielono poprzez dekantację. Żel suszony był na powietrzu przez 3 h w warunkach normalnych. Wykonano analizę elementarną oraz IR otrzymanego żelu które potwierdzają wydajną transformację prekursora do ZnCO_3 .

Jako wydajne prekursory ZnCO_3 w niniejszej reakcji wykorzystuje się również ugrupowania $(\text{MeZnOH})_x$ oraz $(^t\text{BuZnOH})_y$ generowane *in situ* w reakcjach R_2Zn ($\text{R} = \text{Me}, ^t\text{Bu}$) z równomolową ilością H_2O . Transformacje prekursora przeprowadza się w obecności stałego dwutlenku węgla lub czystego CO_2 generowanego z butli.

Przykład 3

Otrzymywanie materiałów mezoporowatych ZnCO_3 z RZnOH ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^t\text{Bu}$) w wyniku ekspozycji prekursora na działanie CO_2 pod zwiększonym ciśnieniem.

Do 4 ml tetrahydrofuranu w temp. -78°C w atmosferze gazu obojętnego dodano roztwór $^t\text{Bu}_2\text{Zn}$ (1ml, 1 mmol) w toluenie. Do roztworu za pomocą mikrolitowej strzykawki wkroplono wodę (18 μl , 1 mmol). Reakcję prowadzono 4 godziny w temperaturze pokojowej, następnie mieszaninę poreakcyjną przeniesiono do autoklawu i poddano ekspozycji na działanie czystego CO_2 pod ciśnieniem 50 atmosfer. Po 5 min zaobserwowano zżelowanie mieszaniny poreakcyjnej. Powstały biały, mokry żel pozostawiono do starzenia na dwa tygodnie w temperaturze pokojowej. Uzyskano zawiesinę ciała stałego, którą rozdzielono poprzez dekantację. Żel suszony był na powietrzu przez 3 h w warunkach normalnych. Wykonano analizę elementarną, mikroskopową oraz IR otrzymanego żelu które potwierdzają wydajną transformację prekursora do ZnCO_3 .

Jako wydajne prekursory ZnCO_3 w niniejszej reakcji wykorzystuje się również ugrupowania $(\text{MeZnOH})_x$ oraz $(\text{EtZnOH})_y$ generowane *in situ* w R_2Zn ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) z równopolową ilością H_2O oraz roztwór monokryształów $[^t\text{BuZnOH}]_6$.

Przykład 5

Zastosowanie skróconego 1-dniowego procesu starzenia mokrego żelu ZnCO_3

Mokre, białe żele nanometrycznego węglanu cynku otrzymane według procedury przedstawionej w przykładzie 1, 2, 3 i 4 poddano procesowi 1 dniowego starzenia w temperaturze pokojowej. Uzyskano zawiesinę ciała stałego, którą rozdzielono poprzez dekantację. Żel suszony był na powietrzu przez 3 h przy ciśnieniu w warunkach normalnych. Zdjęcia HRTEM otrzymanego żelu dowodzą, że materiał składa się z połączonej sieci sferycznych nanocząstek, o średnicy około 8 nm (Fig. 3). Wykonano również zdjęcia SEM

(Fig. 4) otrzymanego materiału, które wskazują na jego mezoporowaty charakter. Porowatość zsyntetyzowanego ZnCO_3 określona została z analizy adsorpcji/desorpcji azotu, w temperaturze 77 K wyniosła $23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Przykład 6

Suszenie mokrego żelu złożonego z nanocząstek ZnCO_3 z wykorzystaniem nadkrytycznego CO_2

Mokre, białe żele nanaometrycznego węglanu cynku otrzymane według procedury przedstawionej w przykładzie 1,2,3 i 4 poddano procesowi suszenia nadkrytycznym CO_2 . W tym celu mokry żel umieszczono w autoklawie i poddano działaniu CO_2 w stanie nadkrytycznym (temp. 40°C , ciśnienie 90 bar) przez 7 h. Wyznaczona metodą Brunauer-Emmett-Teller (BET) powierzchnia właściwa materiału wyniosła $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Przykład 7

Dekompozycja materiałów mezoporowatych złożonych z nanocząstek ZnCO_3 do mezoporowatego ZnO

Mezoporowaty ZnCO_3 otrzymany według procedury przedstawionej w przykładzie 1 poddano termicznej dekompozycji w piecu rurowym w temperaturze 350°C przez 1h. Analiza PXRD wykazała wydajną transformację mezoporowatego ZnCO_3 do ZnO . Natomiast zdjęcia HRTEM ukazują mezoporowaty charakter otrzymanego tlenku cynku (Fig. 5).

Przykład 8

Otrzymywanie materiałów mezoporowatych ZnCO_3 z $\text{R}_x\text{Zn}(\text{OH})_y$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^t\text{Bu}$) w wyniku ekspozycji prekursora generowanego *in situ* na działanie atmosfery CO_2 .

Do 4 ml toluenu w temp. -78°C dodano roztwór Et_2Zn (1ml, 1 mmol) w toluenie w atmosferze gazu obojętnego. Do roztworu za pomocą mikrolitowej strzykawki wkroplono wodę (9 μl , 0.4 mmol). Reakcję prowadzono 1.0 h godzinę w temperaturze -10°C , następnie mieszaninę poreakcyjną poddano ekspozycji na działanie czystego CO_2 pod ciśnieniem normalnym. Po 24 h zaobserwowano zżelowanie mieszaniny poreakcyjnej. Powstały biały, mokry żel pozostawiono do starzenia na dwa tygodnie w temperaturze pokojowej. Uzyskano zawiesinę ciała stałego, którą rozdzielono poprzez dekantację. Żel suszony był na powietrzu przez 3 h w warunkach normalnych. Wykonano analizę elementarną oraz IR otrzymanego żelu które potwierdzają wydajną transformację prekursora do ZnCO_3 .

Jako wydajne prekursorzy ZnCO_3 w niniejszej reakcji wykorzystuje się również ugrupowania $\text{Me}_x\text{Zn}(\text{OH})_z$ oraz $\text{}^t\text{Bu}_x\text{Zn}(\text{OH})_z$ generowane *in situ* w reakcjach R_2Zn ($\text{R} = \text{Me}, \text{}^t\text{Bu}$) z H_2O .

Transformacje prekursora przeprowadza się w obecności stałego dwutlenku węgla lub czystego CO₂ generowanego z butli.

Przykład 9

Otrzymywanie materiałów mezoporowatych ZnCO₃ z R_xZn(OH)_y (R= Me, Et, ^tBu) w wyniku ekspozycji prekursora generowanego *in situ* na działanie atmosfery CO₂.

Do 4 ml toluenu w temp. -78°C dodano roztwór Et₂Zn (1ml, 1 mmol) w toluenie w atmosferze gazu obojętnego. Do roztworu za pomocą mikrolitowej strzykawki wkroplono wodę (9 μl, 1.6 mmol). Reakcję prowadzono 1.0 h godzinę w temperaturze -10°C, następnie mieszaninę poreakcyjną poddano ekspozycji na działanie czystego CO₂ pod ciśnieniem normalnym, w temperaturze 90°C. Po 24 h zaobserwowano zżelowanie mieszaniny poreakcyjnej. Powstały biały, mokry żel pozostawiono do starzenia na dwa tygodnie w temperaturze pokojowej. Uzyskano zawiesinę ciała stałego, którą rozdzielono poprzez dekantację. Żel suszony był na powietrzu przez 3 h w warunkach normalnych. Wykonano analizę elementarną oraz IR otrzymanego żelu które potwierdzają wydajną transformację prekursora do ZnCO₃.

Jako wydajne prekursorzy ZnCO₃ w niniejszej reakcji wykorzystuje się również ugrupowania Me_xZn(OH)_y oraz ^tBu_xZn(OH)_y generowane *in situ* w reakcjach R₂Zn (R= Me, ^tBu) z H₂O. Transformacje prekursora przeprowadza się w obecności stałego dwutlenku węgla lub czystego CO₂ generowanego z butli.