

Sposób wytwarzania siarczku cyny (II)

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczku cyny (II) w postaci nanocząstek, który się nadaje do zastosowania jako sonkatalizator i fotokatalizator.

W stanie techniki ujawnionych zostało wiele sposobów otrzymywania siarczku cyny (II), w wyniku których otrzymuje się siarczek cyny (II) w różnej postaci i jakości. Możliwe jest otrzymanie zarówno makroskopowych kryształów jak i nanometrycznych cząstek. Metody syntezy nanocząstek uwzględniają m. in. reakcje solwotermalne, sonochemiczne oraz w wysokowrzącym rozpuszczalniku.

Siarczek cyny (II) w postaci nanocząstek można otrzymać metodą sonochemiczną stosując sonikację bezpośrednią (częstotliwości ultradźwięków 20 kHz i 50 kHz), oraz chlorek cyny (II) SnCl_2 , tiosiarczan sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, octan amonu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ i wodę amoniakalną jako reagenty, przy czym brakuje informacji w jakim rozpuszczalniku przeprowadzana jest reakcja [F. Jamali-Sheini et.al., *Materials Science in Semiconductor Processing*, 32, 2015, 172-178; M. Cheraghizade et.al., *Materials Chemistry and Physics*, 195, 2017, 187-194].

Inna metoda sonochemiczna, wykorzystująca również bezpośrednią sonikację o częstotliwości ultradźwięków 20 kHz, polega na wykorzystaniu siarczku sodu Na_2S i chlorku cyny (II) SnCl_2 (oraz opcjonalnie indu jako domieszki w niesprecyzowanej formie) jako substratów rozpuszczonych w nieokreślonym rozpuszczalniku [F. Jamali-Sheini et.al., *Solid State Sciences*, 79, 2018, 30-37].

Znana jest również synteza nanocząstek SnS o rozmiarach 7 nm z zastosowaniem sonikacji pośredniej (częstotliwość ultradźwięków 20 kHz, maksymalna moc 500 W) i siarczku sodu Na_2S oraz chlorku cyny (II) SnCl_2 rozpuszczonych w wodzie jako reagentów [P. Sakthi et.al., *Optical Materials*, 132, 2022, 112759].

Istnieje jeszcze jedna sonochemiczna metoda otrzymywania SnS , w postaci cząstek o rozmiarach pomiędzy 50 a 700 nm, z zastosowaniem chlorku cyny (II) SnCl_2 i tioacetamidu rozpuszczonych w mieszaninie etanolu i cieczy jonowej (tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazolu) z wykorzystaniem sonikacji pośredniej (moc 100 W, częstotliwość ultradźwięków 20 kHz) [N. A. García-Gómez et.al., *Journal of Alloys and Compounds*, 588, 2014, 638-643].

Ujawniono ponadto sonochemiczną metodę syntezy nanocząstek SnS (rozmiary w zakresie 4-15 nm) polegającą na reakcji chlorku cyny (II) z tioacetamidem rozpuszczonych w glikolu etylenowym z dodatkiem etanoloaminy, dietanoloaminy bądź trietanoloaminy pod wpływem ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz i mocy 220 W (sonikacja bezpośrednia) w atmosferze argonu

pod ciśnieniem 1,4 atm i z kontrolowaniem temperatury na poziomie 20°C [J. Park et.al., Materials Letters, 117, 2014, 188-191].

Jednakże w stanie techniki do tej pory nie zostały ujawnione sonochemiczne sposoby wytwarzania siarczku cyny (II) w postaci nanocząstek, które wymagają zastosowania jedynie rozpuszczalników przyjaznych dla środowiska takich jak na przykład woda oraz pozwalają na szybkie i łatwe oczyszczenie powstałego produktu.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania siarczku cynku (II) o wzorze sumarycznym SnS 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 (II) w postaci nanocząstek z zastosowaniem chlorku cyny (II) oraz wody jako rozpuszczalnika w obecności tioacetamidu pod działaniem ultradźwięków obejmujący a) zmieszanie chlorku cyny (II) z wodą destylowaną, następnie b) dodanie kolejno tioacetamidu i wody destylowanej i ponowne mieszanie oraz c) działanie ultradźwiękami charakteryzujący się tym, że stosunek wagowy chlorku cyny (II) do tioacetamidu wynosi 1 - 1,40: 0,8 – 1,2 przy łącznej ilości wody w zakresie 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 2-5 nm.

Sposób wytwarzania siarczku cyny (II) - SnS w postaci nanocząstek w procesie sonochemicznym z zastosowaniem wody destylowanej jako rozpuszczalnika 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 z niższymi kosztami, mniejszą emisją zanieczyszczeń do środowiska oraz z większym bezpieczeństwem wykonywania syntezy. Wytworzone sposobem według wynalazku nanocząstki mogą znaleźć zastosowanie m. in. w procesach katalitycznych (np. fotokatalitycznej degradacji 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, przy czym:

fig. 1. ukazuje obraz HR-TEM nanocząstek SnS otrzymanych sonochemicznie sposobem według wynalazku.

Wynalazek został przedstawiony w poniższych przykładach wykonania.

Przykłady wykonania

Synteza prowadzona była 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 dwuwodny chlorek cyny (II) (Chempur, cz.d.a.) oraz tioacetamid (Chempur, cz.d.a.). Jako rozpuszczalnik zastosowano wodę destylowaną.

Przykład 1

Synteza nanocząstek siarczku cyny (II)

W kolbce stożkowej wyposażonej w magnetyczny element mieszający umieszczono 10 ml wody destylowanej, następnie dodano odważoną porcję dwuwodnego chlorku cyny (II) (452 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 mieszano kolejne 10 minut. Następnie kolbę szczelnie zamknięto korkiem i umieszczono w myjce ultradźwiękowej zalewając ją wodą wodociągową do poziomu cieczy w kolbce. Czas działania ultradźwięków wynosił od 60 do 120 minut (tabela 1). Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną umieszczono w probówkach wirówkowych i odwirowano w ciągu 10 minut przy obrotach 8000 rpm. Po zlanie supernatantu osad zalano porcją etanolu (Butra, całkowicie skażony 99,8%) w ilości 10 ml i poddano działaniu ultradźwięków przez okres 10 minut kilka razy mieszając osad z cieczą za pomocą pipety laboratoryjnej. Następnie wirowanie

zostało powtórzone 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 osad rozpraszano w nim przez 10 minut za pomocą ultradźwięków. W ten sposób uzyskano zawiesinę nanocząstek siarczku cyny (II). Procentowa wydajność procesu w przeliczeniu na suchy proszek wynosi ok. 23-46 % w zależności od zastosowanego czasu sonikacji w trakcie reakcji (patrz tabela 1).

Tabela 1. Zależność wydajności procesu od czasu sonikacji.

Czas sonikacji (min)	Wydajność procesu (%)
60	23
120	46

Rozmiary nanocząstek mieszczą się w zakresie 2-5 nm, dla produktu syntezy trwającej 60 minut, według obserwacji pod transmisyjnym mikroskopem optycznym z wysoką rozdzielczością (HR-TEM) (fig. 1). Dla produktu syntezy trwającej 120 minut pojawiają się dodatkowo nanocząstki o rozmiarach rzędu 20-40 nm w ilościach ok. 5-10% wszystkich cząstek.