

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-898**
(22) Přihlášeno: **07.12.2010**
(40) Zveřejněno: **27.06.2012**
(**Věstník č. 26/2012**)
(47) Uděleno: **16.10.2013**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **27.11.2013**
(**Věstník č. 48/2013**)

(11) Číslo dokumentu:

304 160

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
B82B 3/00 (2006.01)
C01G 5/00 (2006.01)
C01G 7/00 (2006.01)
C01G 55/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

KR 20100001160 A; CN 101279376 A; KR 20040047100 A.

A. Balzerová, Stabilizace nanočástic stříbra pomocí polyakrylátů s různou molekulovou hmotností, Bakalářská práce, Univerzita Palackého Olomouc, zveřejněno 14.5.2010; L. Kvítek, A. Panáček, J. Soukupová, M. Kolář, R. Večeřová, R. Pucek, M. Holecová, R. Zbořil, "Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs)", J. Phys. Chem. C, 2008, 112 (15), pp 5825–5834; Rita Patakfalvi, Szilvia Papp, Imre Dékány, "The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers", Journal of Nanoparticle Research, June 2007, Volume 9, Issue 3, pp 353–364.

(73) Majitel patentu:

Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, CZ

(72) Původce:

Pucek Robert RNDr. Ph.D., Olbramice, CZ
Kvítek Libor Doc. RNDr. CSc., Velký Týnec, CZ
Panáček Aleš RNDr. Ph.D., Uničov, CZ

(54) Název vynálezu:

Způsob přípravy vodných disperzí nanočástic kovů

(57) Anotace:

Způsob přípravy vodných disperzí kovů vybraných ze skupiny zahrnující stříbro, zlato, palladium a platinu, ve kterém se ve vodném prostředí provede chemická redukce vodorozpustné soli kovu vybraného ze skupiny zahrnující stříbro, zlato, palladium a platinu v přítomnosti stabilizátoru vybraného ze skupiny zahrnující kyselinu polyakrylovou a její soli a polyvinylalkoholy.

CZ 304160 B6

Způsob přípravy vodných disperzí nanočástic kovů

Oblast techniky

Vynález se týká přípravy dlouhodobě stabilních a koncentrovaných vodných disperzí nanočástic kovů vybraných ze skupiny zahrnující stříbro, zlato, palladium a platinu. Tyto nanočástice lze použít jakožto účinné katalyzátory, antimikrobiální činidla, pro tvorbu biosenzorů a také jako aktivní substráty v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii.

Dosavadní stav techniky

Antibakteriální účinky stříbra jsou známy po staletí a počátkem 20. stol. se jich využívalo v humánní medicíně. Objev penicilínu zapříčinil pokles používání stříbra jakožto antibakteriálního činidla, nicméně i po tomto objevu nebyl vývoj biologicky aktivních sloučenin stříbra úplně zastaven. Důkazem toho je příklad sloučeniny sulfadiazin stříbrný, který se k potlačení (k léčbě) infekčních nemocí používá dodnes. Zkoumání podstaty antimikrobiálních účinků stříbra zejména ve formě nanočástic nabývá poslední dobou na intenzitě vzhledem k rostoucí resistenci bakterií vůči klasickým antibiotikům. Nanočástice stříbra efektivně ničí či inhibují růst patogenních mikrobů včetně vysoce rezistentních bakterií při koncentracích od 1 do 5 mg/l (Panacek A. et al., *J Phys Chem B*, 110, 2006; Kvitek L. et al., *J Phys Chem C*, 112, 2008), přičemž cytotoxicita těchto částic stříbra např. vůči lidským fibroblastům se projevuje až při koncentracích vyšších než 30 mg/l. Naproti tomu sloučeniny s obsahem iontového stříbra vykazují antimikrobiální aktivitu při srovnatelných koncentracích stříbra jako stříbrné nanočástice (1 do 5 mg/l), avšak současně při takto nízkých koncentracích vykazují vysokou cytotoxicitu vůči lidským fibroblastům (Panacek et al., *Biomaterials*, 30, 2009). Z toho hlediska je mnohem efektivnější využívat antimikrobiálních vlastností nanočástic stříbra namísto iontového stříbra, protože nanočástice vykazují rozdílný toxický účinek (více než o řád vyšší) vůči bakteriální (prokaryotní) a savčí (eukaryotní) buňce. Navíc v případě nanočástic stříbra jakožto antibakteriálního činidla nebyla prozatím prokázána resistance bakterií vůči stříbru, což je dáno pravděpodobně odlišným mechanismem antibakteriálního účinku oproti antibiotikům. Rovněž bylo prokázáno, že nanočástice stříbra vykazují znatelné ochranné účinky vůči HIV infikovaným buňkám. Z pohledu environmentální toxicity jsou nanočástice stříbra mnohem bezpečnější a šetrnější než iontové sloučeniny stříbra, protože ekotoxicita nanočástic stříbra např. vůči vodnímu organismu *Paramecium caudatum* se projevuje až od koncentrace vyšší než 25 mg/l, zatímco iontové stříbro je vysoce toxické při koncentracích nižších než 0,5 mg/l (Kvitek L. et al., *J Phys Chem C*, 113, 2009). Výše zmíněná fakta jsou příčinou rychlého vývoje v oblasti syntézy materiálů na bázi nanočástic stříbra vykazujících antimikrobiální vlastnosti, jichž lze využít zejména v lékařství např. k prevenci vzniku infekce během léčby popálenin, k zabránění kolonizace implantovaných protéz a katetrů, cévních náhrad, apod. Jako další příklad využití nanočástic stříbra je možné uvést povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii či jejich použití při tvorbě biosenzorů. Nanočástice stříbra vykazují silný absorpční pás ve viditelné části spektra. Jeho poloha je závislá na velikosti částic, tvaru částic, jejich polydisperzitě a také na jejich vzájemných interakcích. Pro kulovité nanočástice stříbra se poloha tohoto pásu posouvá od přibližně 390 k přibližně 440 nm při nárůstu jejich velikosti od přibližně 10 ke 50 nm. Tento jev, který je znám pod pojmem „povrchová plasmonová resonance“ je základem nových biosenzorů (Haes A. J. et al., *J Am Chem Soc*, 127, 2005). Další oblastí využívající neobvyklých optických vlastností nanočástic stříbra je povrchem zesílená Ramanova spektroskopie. Jedná se o velice nadějnou a citlivou analytickou metodu, jejíž detekční limity se mohou pohybovat až v oblastech femtomolárních koncentrací (Doering W. E. and Nie S. M., *J Phys Chem B*, 106, 2002). Nedávné studie využívající tuto metodu umožnily detekci jediné molekuly adsorbované na jediné stříbrné nanočástici (Michaels M. et al. *J. Am Chem Soc*, 121, 1999; Nie S. and Emory S. R., *Science*, 275, 1997).

Vodné disperze nanočástic stříbra lze připravit různými fyzikálně–chemickými a chemickými metodami, které lze obecně členit na metody dispergační a kondenzační. Nejznámější a nejpoužívanější dispergační metodou je příprava nanočástic Ag laserovou ablací makroskopického materiálu, např. stříbrné fólie. Touto metodou lze připravit poměrně malé a především chemicky čisté nanočástice stříbra, ovšem s poměrně velkou polydisperzitou a především nelze touto metodou připravit vysoce koncentrované disperze nanočástic Ag. Daleko využívanější jsou metody kondenzační, a to především ty, které jsou založeny na chemické redukci rozpustné stříbrné soli. Chemickou redukci lze provést pomocí celé řady anorganických a organických redukčních látek. Podle typu zvolené redukční látky lze pak připravit částice stříbra s rozličnými charakteristikami (velikost, polydisperzita, stabilita). Známostou metodou přípravy nanočástic Ag je redukce stříbrné soli tetrahydridoboritanem sodným, kdy lze připravit částice s velikostí několika jednotek až desítek nm, nicméně pouze při nízkých koncentracích stříbra pohybujících se okolo 10 až 100 mg/l. Vyšší koncentrace stříbra v reakční směsi vedou k přípravě polydisperzních a nestabilních vodných disperzí nanočástic Ag. Jako další anorganické redukční látky se používají hydrazin či hydroxylamin, pomocí nichž lze připravit nanočástice stříbra s vyšší průměrnou velikostí (řádově v desítkách až stovkách nm). I v těchto případech lze připravit disperze nanočástic o nízkých koncentracích, výsledné disperze navíc často vykazují vysokou polydisperzitu a nejsou příliš agregátně stabilní. Z organických redukčních látek jsou velmi často používány citrát sodný a kyselina askorbová. Pomocí těchto redukčních činidel lze připravit polydisperzní částice Ag spíše větších rozměrů (desítky nm). Další metodou využívající organických redukčních látek je Tollensův proces spočívající v redukci komplexu vhodnou redukční látkou. Tollensův proces je používán pro přípravu nanočástic Ag s velikostí od cca 20 nm po stovky nm v závislosti na použité redukční látce a koncentraci reakčních komponent. K redukci jsou velmi často používány sacharidy, jako je např. laktóza, glukóza, xylóza, fruktóza a další. Výsledná disperze obsahuje v jistých případech monodisperzní částice, nicméně nelze tuto metodu použít k přípravě vysoce koncentrovaných a stabilních vodných disperzí nanočástic Ag.

Nanočástice zlata, platiny a palladia jsou využívány zejména ve specializovanějších aplikacích, ať již ve výzkumné či průmyslové praxi. Typicky např. nanočástice zlata jsou používány v oblasti diagnostických metod ve zdravotnictví, známá je oblast jejich aplikace při tzv. imunologických metodách. Nanočástice zlata jsou také hojně využívány v oblasti povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie. Nanočástice Pt a Pd nalézají své uplatnění spíše v oblasti průmyslových aplikací jako katalyzátory pro řadu redukčně oxidačních reakcí, ale i pro hydrogenační reakce či specifické oblasti organické katalýzy. Z praktického hlediska je možné uvést průmyslovou výrobu vodíku z vodní páry redukcí oxidem uhelnatým nebo plynými uhlovodíky, kde využití klasických katalyzátorů modifikovaných nanočásticemi Pt výrazně zvyšuje výtěžnost reakce a odolnost katalyzátoru proti katalytickým jedům. Velmi zajímavá je i možnost využití nanoPd katalyzátoru v palivových článcích využívajících pro produkci elektrické energie oxidaci organických látek, např. etanolu.

Předmětem patentu EP 1 952 918 je způsob přípravy nanočástic, kdy se jako prekurzorů využívá soli kovů s mastnými kyselinami a jako redukčního činidla se používá karbodihydrazidu nebo polyhydrazidů. Uvedené látky jsou poměrně nezvyklé a nejsou cenově přijatelné. V uvedeném patentu je také deklarována stabilita připravených částic po dobu pouze jednoho měsíce.

Patentová přihláška US 2007/0 045 589 se zabývá přípravou koloidních částic stříbra pro tiskové inkousty, kdy jsou částice stříbra připravovány redukcí stříbrné soli v přítomnosti aminu a termomorfního polymeru, případně za účasti dalšího polymeru a surfaktantu ve vysokých koncentracích, které modifikují morfolii částic stříbra. Koloidní částice stříbra jsou připravovány za přítomnosti termomorfního polymeru, který se při změně teploty vylučuje z homogenního systému a vynáší tak připravené částice stříbra z vodné fáze.

WO 2009/129 929 popisuje obecně přípravu anorganických nanočástic bez redukce (jedná se o nanočástice sloučenin kovů), které se připravují v přítomnosti modifikovaných polyurethanů.

Patentová přihláška WO 2010/066 335 popisuje způsob přípravy nanočástic kovů redukcí kovových iontů v přítomnosti polymerního stabilizátoru. Polymery mohou být funkcionalizované polyaminy, polyurethany, polymethakryláty, vinylkopolymery, kopolymery polyetherů a polyesterů, polyethery, polyestery, kopolymery mastných kyselin, blokové kopolymery, polyalkoxyláty. Používané polymery jsou obtížně rozpustné ve vodě a je nutné je rozpouštět v organické fázi. Příprava nanočástic podle uvedeného patentu je tedy prováděna ve vícefázovém systému. WO 2010/066 335 uvádí, že připravené částice vykazují bimodální distribuci.

Ve všech výše zmíněných aplikacích mohou nalézt významné uplatnění vodné disperze nanočástic uvedených kovů s úzkou distribucí velikosti v rozsahu od jednotek nanometrů po přibližně 40 nm s dobře definovaným tvarem a vysokou uniformitou částic při vysoké koncentraci až jednotek gramů kovu na litr disperze a stabilitou v řádu jednotek roků, které neposkytuje žádný z dosud známých způsobů přípravy. Disperze připravené způsobem podle předkládaného vynálezu lze jednoduše naředit vodou na požadovanou koncentraci, aniž by ztrácely svoje charakteristiky. Díky tomu lze předkládanou metodou připravovat nanočástice kovů s širokým aplikačním potenciálem ve výzkumné i průmyslové praxi.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob přípravy disperzí nanočástic kovů vybraných ze skupiny zahrnující stříbro, zlato, palladium a platinu, jehož podstata spočívá v tom, že se ve vodném prostředí provede chemická redukce vodorozpustné soli kovu vybraného ze skupiny zahrnující stříbro, zlato, palladium a platinu v přítomnosti stabilizátoru vybraného ze skupiny zahrnující kyselinu polyakrylovou (PAA) a její soli a polyvinylalkoholy (PVA). Chemickou redukcí lze provést pomocí tetrahydridoderivátů prvků III.A. skupiny (např. tetrahydridoboritanů či tetrahydridohlinitanů), redukujících cukrů (např. maltosy), fosforanů, hydrazinů, hydroxylaminu.

Vhodnými solemi kovů jsou ve vodě rozpustné soli. S výhodou se jako sůl kovu použije dusičnan, chlorečnan, chloristan nebo komplexní soli (např. tetrachloro či hexachloro komplex).

S výhodou je výsledná koncentrace kovu v disperzi v rozmezí 10^{-4} až $3 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³.

Postup přípravy nanočástic kovů podle předloženého vynálezu v rozsahu koncentrací jejich solí od 10^{-4} do $3 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³ poskytuje výtěžky blížící se 100 %. Vyšší koncentrace solí (např. $3 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³ a výše) lze také použít, v těchto případech však v závislosti na ostatních reakčních podmínkách (teplota, přebytek stabilizátoru, atd.) nemusí dosahovat výtěžek syntézy nanočástic 100 %. Výtěžek syntézy při takovýchto vyšších koncentracích lze zvýšit nárůstem teploty reakční směsi, případně úpravou dalších uvedených reakčních parametrů. V těchto případech může docházet ke vzniku určitého množství sraženiny mikrometrových částic daného kovu.

Stabilizátory jsou vybrány ze skupiny zahrnující polyvinylalkoholy (PVA), polyakrylové kyseliny (PAA) a soli polyakrylových kyselin, a to o různých relativních molekulových hmotnostech, od stovek až do stovek tisíců. Vzhledem k ceně, k manipulaci s těmito látkami, jejich dávkování atd. se jako nejvýhodnější jeví použití uvedených stabilizátorů o relativních molekulových hmotnostech v řádu tisíců jednotek. Mimoto, disperze získané za použití zmíněných stabilizátorů s nižší relativní molekulovou hmotností vykazují lepší charakteristiky (menší průměrná velikost částic, nižší polydisperzita, atd.).

Koncentrace stabilizátoru se s výhodou pohybuje od 0,001 do 5 % (hmotn.) vzhledem k hmotnosti výsledné disperze.

Poměr monomerních jednotek polymerního řetězce stabilizátoru vůči iontům daného kovu je s výhodou vyšší než 0,5:1 monomerních jednotek polymerního řetězce vůči iontům daného kovu, výhodněji v rozmezí 0,5:1 až 6:1. Narůstající koncentrace stabilizátoru nemá výrazný vliv na prů-

měrnou velikost a polydispersitu připravených disperzí, nicméně zvyšuje výrobní náklady. Snížení poměru monomerních jednotek polymerního řetězce vůči iontům daného kovu pod hodnotu 0,5:1 má negativní dopad na charakteristiky připravené disperze, jako jsou průměrná velikost, polydispersita, stabilita. V závislosti na ostatních uvedených reakčních parametrech se průměrné velikosti připravených nanočástic pohybují zhruba v rozmezí 5 až 40 nm.

Jako redukční činidla lze s výhodou použít maltosu, fosfornany (např. fosfornan sodný), tetrahydridoboritan sodný, tetrahydridoboritan draselný, tetrahydridoboritan lithný, tetrahydridoboritan hořečnatý, tetrahydridoboritan vápenatý, tetrahydridoboritan zinečnatý, tetrahydridoboritan hlinitý nebo jejich směsi. Je možné také použít jako redukční činidlo i tetrahydridoderivát jiného kovu III.A podskupiny, např. tetrahydridohlinitan, atd. Uvedené látky mohou být i ve formě hydrátů či jiných aduktů (HCl, H₂SO₄, atd.). Lze použít i hydraziny, hydroxylaminy a další redukční činidla známá ve stavu techniky či směsi těchto činidel.

Koncentrace redukčního činidla se s výhodou pohybuje v molárním poměru 0,5:1 až 10:1 vůči iontům kovu, s výhodou 0,5:1 až 6:1, výhodněji 1:1 až 3:1. Vyšší koncentrace redukčního činidla jsou vzhledem k ekonomickým aspektům zbytečné, navíc přebytek redukční látky může negativně ovlivňovat charakteristiky připravené disperze (polydispersita, stabilita, velikost, atd.). Nižší molární poměr redukčního činidla vůči iontům kovu, zejména snížení poměru pod 0,5:1, má negativní vliv na charakteristiky (velikost, polydispersitu, stabilitu, atd.) připravené disperze.

S výhodou se teplota roztoků jednotlivých reakčních komponent a vlastní reakční směsi během přípravy disperze nanočástic pohybuje v rozsahu od 0 do 100 °C.

Postupem dle předloženého vynálezu lze nanočástice kovů připravovat v poměrně širokém rozsahu teplot, od 0 °C až do teploty varu vody (100 °C), jak bylo prokázáno pomocí záznamu absorpčních spekter, DLS měření (měření dynamického rozptylu světla) a TEM snímků (transmisní elektronová mikroskopie). Při použití nižších koncentrací soli daného kovu (např. 10⁻³ mol.dm⁻³), vede zvyšování teploty od 40 do 100 °C reakční směsi k nárůstu průměrných velikostí nanočástic od 5 k 40 nm. Jako optimální se v těchto případech jeví použití teplot reakční směsi v rozmezí 20 až 40 °C. Při použití vyšších koncentrací soli kovu (např. 10⁻² mol.dm⁻³ a výše) vede zvyšování teploty reakční směsi (od 0 do 100 °C) k postupnému snižování průměrné velikosti nanočástic. Významnější je však skutečnost, že zvyšování teploty vede k výraznému zlepšení polydispersity, tzn. k výraznému zúžení velikostní distribuce nanočástic.

S výhodou se hodnota pH roztoků jednotlivých reakčních komponent a vlastní reakční směsi během přípravy disperze nanočástic pohybuje v rozsahu od 4,5 do 13.

Pomocí postupu podle předloženého vynálezu lze nanočástice kovů připravovat v poměrně širokém rozsahu pH, přibližně v rozmezí hodnot 3 až 13, s výhodou 4,5 až 13, jak bylo prokázáno pomocí záznamu absorpčních spekter, DLS měření a TEM snímků. Nicméně přípravy prováděné při pH pod hodnotu cca 4 neposkytují 100% výtěžnost a také nanočástice kovů připravené za těchto podmínek jsou méně stabilní. Jako optimální se doporučuje provádět syntézu při pH v rozmezí 7 až 10, kdy vznikají nanočástice stříbra o průměrných velikostech v rozmezí 5 až 30 nm, v závislosti na ostatních reakčních parametrech. Zvyšování pH nad hodnotu 10 také vede ke zvýšení průměrných velikostí připravených nanočástic na 10 až 50 nm, přičemž výsledná velikost závisí na ostatních reakčních parametrech. Z ekonomického a praktického hlediska je výhodné neregulovat hodnotu pH pomocí přidavku zředěného roztoku kyseliny (např. HCl) nebo zředěného roztoku hydroxidu (např. NaOH), když se pH ve finální disperzi pohybuje okolo hodnoty 8. Nicméně mírná alkalizace reakční směsi, tak aby se pH nacházelo kolem hodnoty 9, může být prospěšná. V případě použití polyakrylových kyselin je ovšem, vzhledem k jejich kyselosti, úprava pH nutná.

Výhodou postupu podle předloženého vynálezu oproti dokumentům ze stavu techniky je to, že částice připravené touto metodou jsou monodisperznější, postup jejich přípravy je jednoduchý

a reprodukovatelný, reakční směs obsahuje minimum reakčních komponent a není potřeba, aby byla dvoufázová, doba potřebná pro přípravu disperzí nanočástic je velmi krátká – pohybuje se v řádu sekund či minut. Mimoto u nanočástic připravených postupem dle předloženého vynálezu byla sledována a ověřena jejich stabilita pro časové období více než jednoho roku. Disperze připravené postupem podle předkládaného vynálezu jsou koncentrované, o koncentracích až jednotek gramů nanočástic ušlechtilých kovů v litru vodné disperze, přičemž je možno je jednoduše naředit vodou na požadovanou koncentraci, aniž by ztrácely svoje charakteristiky.

Stabilizátor podle předkládaného vynálezu vytváří komplex s ionty kovů a nepůsobí zde jen jako stabilizátor, ale i jako komplexní činidlo pro kovové ionty. Toto umožňuje přípravu nanočástic kovů s velikostí pod 10 nm a s velmi úzkou velikostní distribucí. Stabilizátory podle předkládaného vynálezu stabilizují připravené nanočástice kovů jednak stéricky, ale také elektrostaticky. Díky tomu jsou nanočástice připravené postupem dle předkládaného vynálezu stabilní po dobu několika roků, a také je lze jednoduše ředit destilovanou vodou na požadovanou koncentraci, aniž by ztrácely svůj „nanočásticový charakter“.

Předmětem předloženého vynálezu je dále vodná disperze nanočástic kovu vybraného ze skupiny zahrnující stříbro, zlato, palladium a platinu připravitelná způsobem podle předloženého vynálezu. S výhodou je koncentrace kovu v připravené disperzi v rozmezí 10^{-4} až $3 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³. S výhodou je průměrná velikost připravených nanočástic v rozmezí 5 až 40 nm. S výhodou je koncentrace stabilizátoru v připravené disperzi 0,001 % do 5 % (hmotn.).

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 zobrazuje snímek nanočástic stříbra připravených způsobem podle příkladu 1 pořízený pomocí transmisního elektronového mikroskopu.

Obr. 2 znázorňuje snímek nanočástic stříbra připravených způsobem podle příkladu 6 pořízený pomocí transmisního elektronového mikroskopu.

Obr. 3 ukazuje časovou stabilitu nanočástic stříbra – příklad 7.

Příklady provedení vynálezu

Výchozím materiálem pro přípravu nanočástic stříbra byl AgNO₃ o čistotě p.a. od firmy Tama a.s. Pro přípravu nanočástic zlata, palladia, platiny byly použity HAuCl₄.3H₂O, Na₂PtCl₆.6H₂O, K₂PdCl₆ od firmy Sigma–Aldrich. Snižující se čistota uvedeného vstupního materiálu může mít vliv na průběh vzniku nanočástic stříbra, jejich velikost, polydisperzitu, stabilitu, apod.

Polyvinylalkoholy byly používány od firmy Acros Organics a Sigma–Aldrich, polyakrylové kyseliny a soli polyakrylových kyselin (45, 35 a 30% vodné roztoky) byly od firmy Sigma–Aldrich. Tetrahydridoboritany, tetrahydridohlinitany, hydraziny, hydroxylamin a fosfornan sodný byly použity od firmy Sigma–Aldrich. Maltosa byla použita od firmy Riedel de Haën.

Velikost částic byla měřena na přístroji Zetasizer Nano–ZS (Malvern, UK), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering). Připravené disperze byly také charakterizovány pomocí záznamu UV–vis absorpčních spekter za využití spektrofotometru Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo). Pro záznam absorpčních spekter musely být disperze nanočástic vhodně naředěny destilovanou vodou, konkrétně 5 až 300krát u nanočástic stříbra, tak aby absorbance (při vlnové délce 30 až 420 nm) nepřesáhla hodnotu 2 (u ostatních kovů nebylo třeba tak velkého zředění vzhledem k jejich výrazně nižšímu koeficientu absorpce). Velikost nanočástic a jejich polydisperzita byla také ověřována metodou transmisní elektronové

mikroskopie (TEM) na přístroji JEM 2010 (Jeol, Japonsko) za využití urychlovacího napětí 160 kV.

5 Příklad 1

Příprava disperze nanočástic stříbra s výslednou koncentrací stříbra $10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ a s molárním poměrem monomerních jednotek polyakrylátů vůči iontům stříbra 1:1 prováděná za laboratorní teploty (cca 20 °C)

10

Do kádinky o objemu 2000 ml bylo naváženo 1,70 g AgNO_3 . Poté bylo přidáno 800 ml destilované vody a stříbrná sůl byla za míchání pomocí elektrické míchačky (500 rpm) rozpuštěna. Následně bylo do tohoto roztoku přidáno 2,22 g roztoku sodné soli polyakrylové kyseliny (polyakrylát sodný o relativní molekulové hmotnosti 1200, 45% roztok). Po rozpuštění stabilizátoru byly otáčky míchání zvýšeny (700 až 800 rpm) a do této reakční směsi bylo velmi rychle přidáno 200 ml roztoku NaBH_4 o koncentraci $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ (navážka ~ 0,38 g do 200 ml destilované vody). Hodnota pH nebyla upravována pomocí roztoku hydroxidu či kyseliny a pohybovala se ve finální disperzi kolem hodnoty 7,4. Typická doba potřebná pro redukci stříbrných iontů se pohybuje v řádech sekund, případně několika desítek sekund. Průměrná velikost nanočástic stříbra připravených výše uvedeným postupem se pohybuje kolem 15 až 20 nm. Snímek těchto částic pořízený pomocí transmisního elektronového mikroskopu je uveden na obr. 1.

20

Příklad 2

25

Příprava disperze nanočástic zlata s výslednou koncentrací zlata $10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ a s molárním poměrem monomerních jednotek polyakrylátů vůči iontům zlata 2:1 prováděná za laboratorní teploty (cca 20 °C)

30

Do kádinky o objemu 200 ml bylo naváženo 0,039 g $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Poté bylo přidáno 80 ml destilované vody a zlatitá sůl byla za míchání pomocí elektrické míchačky (500 rpm) rozpuštěna. Následně bylo do tohoto roztoku přidáno 0,044 g roztoku sodné soli polyakrylové kyseliny (polyakrylát sodný o relativní molekulové hmotnosti 8000, 45% roztok). Hodnota pH byla upravována pomocí roztoku hydroxidu o koncentraci $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ a pohybovala se ve finální disperzi kolem hodnoty 11,0. Po rozpuštění stabilizátoru byly otáčky míchání zvýšeny (700 až 800 rpm) a do této reakční směsi bylo velmi rychle přidáno 20 ml roztoku maltosy o koncentraci $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ (navážka 0,36 g do 20 ml). Průměrná velikost nanočástic zlata připravených výše uvedeným postupem se pohybuje kolem 5 nm.

40

Příklad 3

Příprava disperze nanočástic platiny s výslednou koncentrací platiny $10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ a s molárním poměrem monomerních jednotek polyvinylalkoholu vůči iontům platiny 4:1 prováděná při 40 °C

45

Do kádinky o objemu 200 ml bylo naváženo 0,562 g $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Poté bylo přidáno 80 ml destilované vody a platičitá sůl byla za míchání pomocí elektrické míchačky (500 rpm) rozpuštěna. Následně bylo do tohoto roztoku přidáno 0,176 g polyvinylalkoholu (polyvinylalkohol o relativní molekulové hmotnosti 2000). Hodnota pH byla upravována pomocí roztoku hydroxidu o koncentraci $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ a pohybovala se ve finální disperzi kolem hodnoty 8,5. Po rozpuštění stabilizátoru byly otáčky míchání zvýšeny (700 až 800 rpm) a do této reakční směsi bylo velmi rychle přidáno 20 ml roztoku KBH_4 o koncentraci $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ (navážka 0,054 g do 20 ml). Průměrná velikost nanočástic platiny připravených výše uvedeným postupem se pohybuje kolem 5 až 7 nm.

55

Příklad 4

- 5 Příprava disperze nanočástic palladia s výslednou koncentrací palladia $10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ a s molárním poměrem monomerních jednotek polyakrylátů vůči iontům palladia 2:1 prováděná za laboratorní teploty (cca 20 °C)

10 Do kádinky o objemu 200 ml bylo naváženo 0,0397 g K_2PdCl_6 . Poté bylo přidáno 80 ml destilované vody a palladičitá sůl byla za míchání pomocí elektrické míchačky (500 rpm) rozpuštěna. Následně bylo do tohoto roztoku přidáno 0,044 g roztoku soli polyakrylové kyseliny (polyakrylát sodný o relativní molekulové hmotnosti 1200, 45% roztok). Hodnota pH byla upravována pomocí roztoku hydroxidu o koncentraci $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ a pohybovala se ve finální disperzi kolem hodnoty 8,0. Po rozpuštění stabilizátoru byly otáčky míchání zvýšeny (700 až 800 rpm) a do této reakční směsi bylo velmi rychle přidáno 20 ml roztoku NaBH_4 o koncentraci $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ (navážka 0,038 g do 20 ml). Průměrná velikost nanočástic zlata připravených výše uvedeným postupem se pohybuje kolem 6 až 10 nm.

Příklad 5

- 20 Příprava disperze nanočástic stříbra s výslednou koncentrací stříbra $10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ a s molárním poměrem monomerních jednotek polyakrylátů vůči iontům stříbra 1:1 prováděná za laboratorní teploty (cca 20 °C) při pH 11

- 25 Postup identický s postupem uvedeným v příkladu 1. Hodnota pH byla před přidavkem redukční látky upravena na hodnotu 11,0 pomocí roztoku hydroxidu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. Průměrná velikost nanočástic stříbra připravených výše uvedeným postupem se pohybuje kolem 25 až 30 nm.

30 Příklad 6

- 35 Příprava disperze nanočástic stříbra s výslednou koncentrací stříbra $10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ a s molárním poměrem monomerních jednotek polyakrylátů vůči iontům stříbra 2:1 prováděná při teplotě 60 °C

40 Do kádinky o objemu 1000 ml bylo naváženo 0,85 g AgNO_3 . Poté bylo přidáno 400 ml destilované vody a stříbrná sůl byla za míchání pomocí elektrické míchačky (500 rpm) rozpuštěna. Následně bylo do tohoto roztoku přidáno 4,44 g roztoku sodné soli polyakrylové kyseliny (polyakrylát sodný o relativní molekulové hmotnosti 1200, 45% roztok). Hodnota pH nebyla upravována pomocí roztoku hydroxidu či kyseliny a pohybovala se ve finální disperzi kolem hodnoty 7,3. Po rozpuštění stabilizátoru byly otáčky míchání zvýšeny (700 až 800 rpm) a do této reakční směsi bylo velmi rychle přidáno 100 ml roztoku NaBH_4 o koncentraci $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ (navážka ~0,19 g do 100 ml destilované vody). Průměrná velikost nanočástic stříbra připravených výše uvedeným postupem se pohybuje kolem 5 až 8 nm (obrázek 2).

Příklad 7

- 50 Dlouhodobá stabilita připravených disperzí nanočástic

55 Dlouhodobá časová stabilita byla u připravených nanočástic stříbra za použití výše uvedených experimentálních podmínek (Příklad 1 až 6) sledována na základě měření průměrných velikostí nanočástic stříbra (pomocí metody DLS) a na základě záznamu absorpčních spekter disperzí nanočástic. Ve všech případech, vyjma disperzí připravovaných při nízkých hodnotách pH, tzn.,

kdy byly hodnoty pH ve finálních disperzích nižší než 4,5, byly disperze nanočástic stabilní a zachovávaly si svoje charakteristiky (průměrná velikost částic, polydisperzita, atd.) v podstatě neměnné po dobu více než jednoho roku. Jako příklad jsou uvedeny záznamy sledování časové stability u vzorku disperze nanočástic stříbra připravených za použití reakční teploty 60 °C, při finální hodnotě pH 7,5, koncentrace stříbrné soli $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$, koncentrace tetrahydridoboritanu sodného $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$, molárního poměru monomerních jednotek stabilizátoru (konkrétně polyakrylát s relativní molekulovou hmotností 1200) vůči iontům stříbra 2:1 (obrázek 3).

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy disperzí nanočástic kovů vybraných ze skupiny zahrnující stříbro, zlato, palladium a platinu, při němž se ve vodném prostředí provede chemická redukce vodorozpustné soli kovu vybraného ze skupiny zahrnující stříbro, zlato, palladium a platinu, **v y z n a č e n ý t í m**, že se chemická redukce provádí v přítomnosti stabilizátoru, vybraného ze skupiny zahrnující kyselinu polyakrylovou a její soli a polyvinylalkoholy, a tím, že redukční činidlo je vybráno ze skupiny zahrnující tetrahydridoderiváty prvků III.A skupiny, maltosu, fosfornany, hydraziny, hydroxylaminy, cukry.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že se jako sůl kovu použije dusičnan, chloročenan, chloristan nebo komplexní soli.

3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že koncentrace kovu v disperzi je v rozmezí 10^{-4} až $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$.

4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že koncentrace stabilizátoru je v rozmezí 0,001 do 5 % hmotn. vzhledem k hmotnosti výsledné disperze.

5. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že poměr monomerních jednotek polymerního řetězce stabilizátoru vůči iontům daného kovu je vyšší než 0,5:1 monomerních jednotek polymerního řetězce vůči iontům daného kovu, s výhodou je v rozmezí 0,5:1 až 6:1.

6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že chemická redukce se provede redukčním činidlem vybraným ze skupiny zahrnující maltosu, fosfornany, tetrahydridoboritany, tetrahydridohlinitany či směsi těchto činidel.

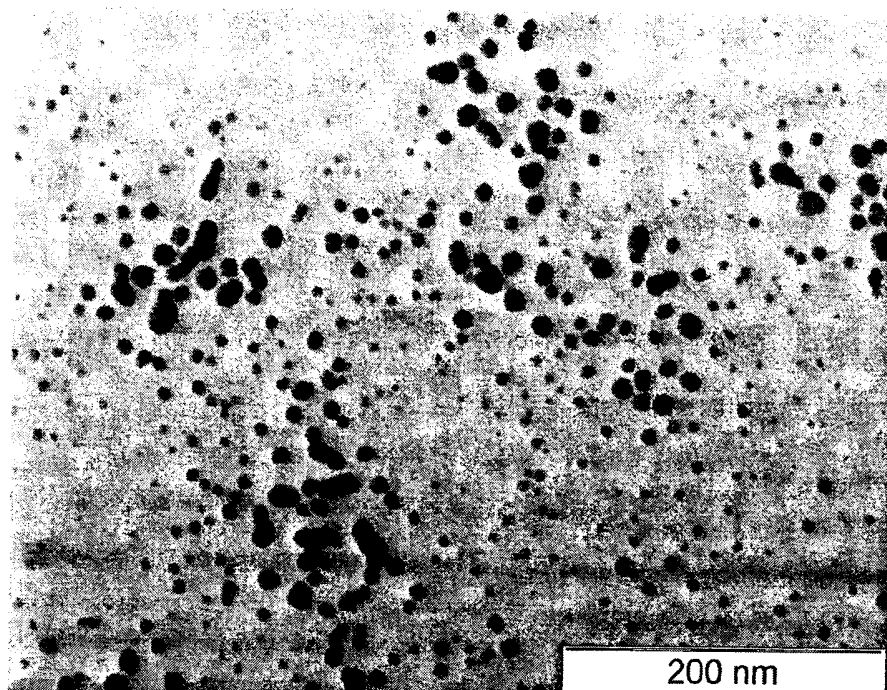
7. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že koncentrace redukčního činidla je v molárním poměru vůči iontům kovu v rozmezí 0,5:1 až 10:1.

8. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že se teplota roztoků jednotlivých reakčních komponent a vlastní reakční směsi během přípravy disperze nanočástic pohybuje v rozsahu od 0 do 100 °C.

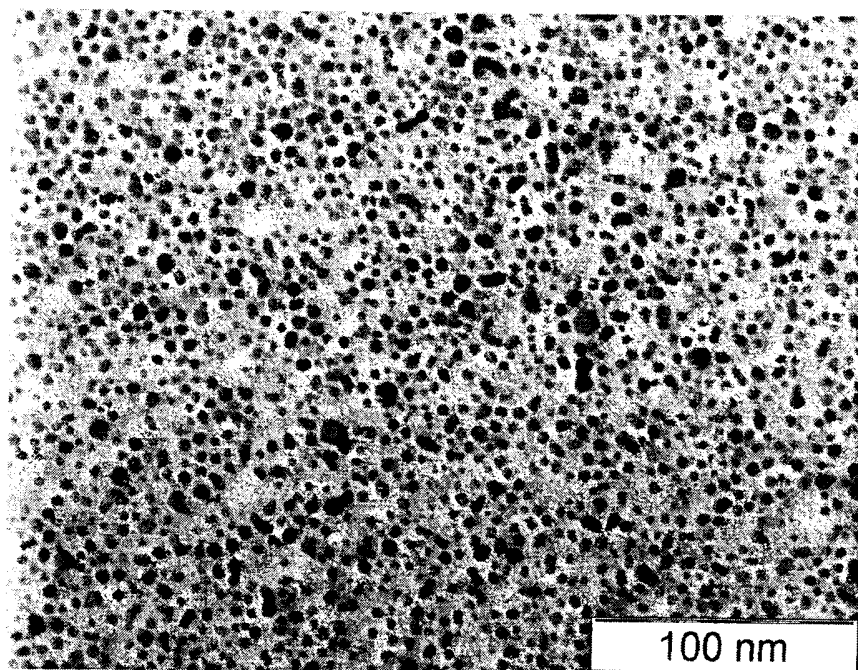
9. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že hodnota pH roztoků jednotlivých reakčních komponent a vlastní reakční směsi během přípravy disperze nanočástic je v rozmezí od 4,5 do 13.

10. Vodná disperze nanočástic kovu vybraného ze skupiny zahrnující stříbro, zlato, palladium a platinu, připravená způsobem podle nároků 1 až 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že koncentrace kovu v připravené disperzi je v rozmezí 10^{-4} až $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ a průměrná velikost připravených nanočástic je v rozmezí 5 až 40 nm.

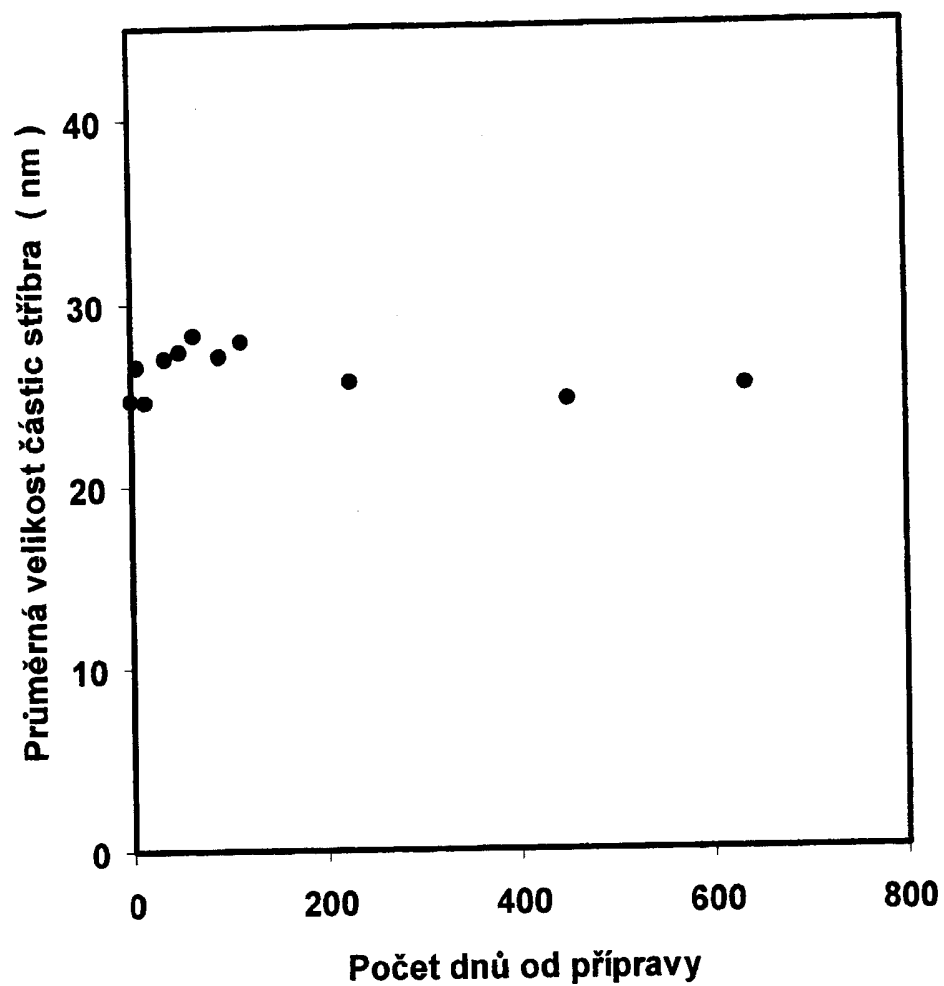
Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Konec dokumentu
