

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240706**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426871**

(22) Data zgłoszenia: **04.09.2018**

(51) Int.Cl.

B82Y 30/00 (2011.01)

C08L 27/24 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania nanokompozytów polimerowych zawierających nanocząstki
metali szlachetnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
15.07.2019 BUP 15/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
23.05.2022 WUP 21/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

PIOTR CYGANOWSKI, Wrocław, PL
DOROTA JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK,
Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka

PL 240706 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanokompozytów polimerowych zawierających nanocząstki metali szlachetnych, takich jak złoto, platyna i pallad, wytworzonych i immobilizowanych bez udziału toksycznych czynników redukujących.

Nanokompozyty polimerowe są unikalnym typem nanomateriałów, mogących składać się z nieorganicznych nanocząstek stabilizowanych w fazie polimerowej. Materiały te mają duży potencjał aplikacyjny; udowodniono, że mogą być one niezwykle skutecznymi biosensorami (Zhang et al., *Sci. Rep.*, 7 (2017) 46682), narzędziami optycznymi (Li et al., *Nano Reviews*, 1 (2010) 10.3402/nano.vli0.5214), platformą do unieruchamiania białek (Li et al., *Materials*, 8 (2015) 6004–6017), a także katalizatorami (Sarkar et al., *J. Nanopart. Res.*, 14 (2012) 715), elementami systemów dostarczania leków (Hoare and Kohane, *Polymer*, 49 (2008) 1993–2007; Lee et al., *J. Controlled Release*, 137 (2009) 196–202; Sarkar et al., *J. Nanopart. Res.*, 14 (2012) 715) i zarządzania ciepłem (Cyganowski et al., *Polymers*, 10 (2018) 377).

Użyteczność nanokompozytów wiąże się zarówno z rozproszonymi w nich nanostrukturami metali, jak również z rodzajem matrycy polimerowej. Ciągła (polimerowa) faza powinna być dobierana mając na uwadze przeznaczenie nanokompozytu. Na przykład, nanokompozyty wytwarzane do katalizowania reakcji chemicznych powinny charakteryzować się ograniczonym pęcznieniem i dobrze rozwiniętą powierzchnią porowatą. Zapewnia to z jednej strony, przewidywalną objętość złoża żywicy (niezwykle ważną w przypadku projektowania reaktorów chemicznych), a z drugiej strony, właściwą aktywność tak przygotowanego katalizatora. Z tego powodu, nanokompozyty przeznaczone do ww. zastosowań mogą być wytwarzane z wykorzystaniem matryc polimerowych bazujących, np. na suspensyjnych kopolimerach winylowych o udokumentowanych zastosowaniach przemysłowych (Jermakowicz-Bartkowiak, *Environ. Geochem. Health*, 32 (2010) 317–320). Literatura naukowa wskazuje, że synteza nanokompozytów może zachodzić na drodze immobilizacji nanocząstek metali w różnorodnych związkach wielkocząsteczkowych (Chatterjee and Jewrajka, *J. Colloid Interface Sci.*, 313 (2007) 717–723; dos Santos et al., *Langmuir*, 20 (2004) 10273–10277; He and Zhao, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 3314–3320; Malynych et al., *Nano Lett.*, 1 (2001) 647–649; Praharaj et al., *Langmuir*, 20 (2004) 9889–9892; Rong et al., *Polymer*, 40 (1999) 6169–6178; Sarkar et al., *J. Nanopart. Res.*, 14 (2012) 715) co gwarantuje szerokie spektrum zastosowań tak otrzymywanych materiałów.

Można wyróżnić dwa sposoby otrzymywania nanokompozytów polimerowych z nanocząstkami metali: syntezę nanocząstek poza matrycą polimerową, z następującą po niej immobilizacją w związku wielkocząsteczkowym (metoda *ex-situ*) oraz syntezę nanocząstek w trakcie sorpcji prekursora sprzężoną z redukcją na grupach funkcyjnych polimeru (metoda *in-situ*) (Paul and Robeson, *Polymer*, 49 (2008) 3187–3204; Sarkar et al., *J. Nanopart. Res.*, 14 (2012) 715).

W światowej literaturze naukowej i patentowej można odnaleźć przykłady materiałów polimerowych wykorzystywanych do stabilizacji nanocząstek metali szlachetnych. Zdecydowana większość z proponowanych zastosowań zakłada podejście *ex-situ*. Nanocząstki metali szlachetnych z powodzeniem stabilizowano w roztworze poli(winylpirydyny) (Malynych et al., *Nano Lett.*, 1 (2001) 647–649), żywicach epoksydowych (Rong et al., *Polymer*, 40 (1999) 6169–6178), kopolimerze

dimetylosiloksanu i metakrylanu metylu (Chatterjee and Jewrajka, *J. Colloid Interface Sci.*, 313 (2007) 717–723; Sarkar et al., *J. Nanopart. Res.*, 14 (2012) 715) jak również kopolimerach styrenu (Praharaj et al., *Langmuir*, 20 (2004) 9889–9892) i chitozanu (dos Santos et al., *Langmuir*, 20 (2004) 10273–10277; He and Zhao, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 3314–3320; Sarkar et al., *J. Nanopart. Res.*, 14 (2012) 715). We wszystkich przytoczonych metodach, prekursory metali szlachetnych były redukowane poza siecią polimerową z użyciem popularnych, często toksycznych czynników redukujących (np. borowodurek sodu). Następnie, tak przygotowane nanocząstki wprowadzano w sieć polimerową związku wielkocząsteczkowego i immobilizowano na jego grupach funkcyjnych. Chociaż do zalet takiego rozwiązania można zaliczyć łatwe kontrolowanie właściwości granulometrycznych powstających nanocząstek, główną wadą tej metody jest ograniczona dyfuzja nanostruktur w matrycy polimerowej. W związku z tym skuteczność syntezy nanokompozytu jest często niewystarczająca. Z drugiej strony synteza *in-situ* umożliwia bardziej efektywną immobilizację nanocząstek metali szlachetnych. Światowa literatura naukowa zawiera nieliczne przykłady redukcji prekursorów metali szlachetnych wewnątrz sieci polimerowej z wykorzystaniem zewnętrznych czynników redukujących (Guibal, *Sep. Purif. Technol.*, 38 (2004) 43–74; Guibal et al., *Sep. Sci. Technol.*, 40 (2005) 633–657).

W amerykańskim zgłoszeniu patentowym nr US2010028436 A1 zaproponowano metodę syntezy in-situ (bez udziału zewnętrznych czynników redukujących) nanokompozytów polimerowych z wykorzystaniem szeregu matryc polimerowych, bazujących m.in. na biopolimerach oraz polimerach winylowych z donorowymi grupami funkcyjnymi pochodzącymi m.in. od amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych, związków z atomami O i Cl, a także kwasów Lewisa. Opracowana metoda syntezy skutkowała otrzymaniem nanokompozytów polimerowych z cząstkami Ag, Cu, Zn. Niemniej, w opisie przytoczonego wynalazku (US2010028436) oraz analogicznie w wymienionych wyżej pracach, zwrócono uwagę na występowanie niekorzystnej, znacznej dyspersji rozmiarów otrzymywanych cząstek (1–1000 nm), które w większości nie spełniały warunku definicji nanocząstki. Zjawisko to było spowodowane niekontrolowanym charakterem redukcji na grupach funkcyjnych polimerów oraz było wywołane przez znaczne różnice w gradiencie stężeń prekursorów cząstek metali, występujące na granicy faz ciało stałe-ciecz. W opisie wynalazku US2010028436 zaproponowano metodę syntezy nanokompozytu polimerowego zawierającego nanocząstki metali o zdefiniowanych rozmiarach, niemniej, wpisuje się ona w pierwszy wariant syntezy in-situ, tj. wykorzystuje zewnętrzne czynniki redukujące jak również związki kontrolujące rozmiar powstających nanocząstek, co wiąże się z występowaniem opisanych powyżej istotnych problemów. W dostępnych doniesieniach naukowych i patentowych nie odnaleziono informacji na temat syntezy in-situ nanokompozytów, w których nanocząstki metali byłyby otrzymywane na drodze redukcji przez grupy funkcyjne polimeru, i jednocześnie charakteryzowałyby się zdefiniowanymi właściwościami granulometrycznymi.

Matryce polimerowe, bazujące na kopolimerach styrenu lub chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu (S/DVB, VBC/DVB), zawierające pierwszo- i drugorzędowe grupy aminowe, wybrane z grupy związków o charakterze alifatycznym (np. 1,2-diaminoetan, 1,6-diaminoheksan), heterocyklicznym (np. 1-(2-aminoetylo)piperazyna) oraz aromatycznym (np. 4-metylopirydyna) otrzymuje się zgodnie z metodami przedstawionymi m.in. w pracach D. Jermakowicz-Bartkowiak, *Environ. Geochem. Hlth.* 32 (2010) 317–320 oraz D. Jermakowicz-Bartkowiak, B. N. Kolarz, *Europ. Polym. J.* 38 (2002) 2239–2246.

Alternatywą dla takiego rozwiązania jest będąca przedmiotem wynalazku synteza nanokompozytu, wykorzystująca grupy funkcyjne polimeru jako czynnik redukujący prekursor metali szlachetnych, takich jak złoto, platyna i pallad. Koncepcja umożliwia z jednej strony, efektywną stabilizację nanocząstek, a z drugiej, umożliwia wykluczenie wykorzystania toksycznych czynników redukujących. Światowa literatura naukowa przedstawia nieliczne przykłady polimerów z grupami funkcyjnymi zdolnymi do redukcji prekursorów metali szlachetnych. Do przykładów takich materiałów można zaliczyć związki wielkocząsteczkowe z zasadowymi (Cyganowski et al., *React. Funct. Polym.*, 124 (2018) 90–103; Mori et al., *ACS Catalysis*, 3 (2013) 1114–1119) i kwasowymi grupami funkcyjnymi (Mori et al., *ACS Catalysis*, 3 (2013) 1114–1119) zdolnymi do syntezy nanocząstek złota i palladu z prekursorów, odpowiednio, kwasu tetrachlorozłotowego(III) i tetrachloropalladowego(II). Jednakże w przytoczonych przykładach, kontrola właściwości otrzymywanych nanostruktur okazała się niezwykle trudna z uwagi na znaczne różnice w gradiencie stężeń prekursorów metali na granicy faz ciało stałe-ciecz. W dostępnych doniesieniach naukowych i patentowych nie odnaleziono informacji na temat kontrolowanej syntezy nanocząstek metali szlachetnych o zdefiniowanych właściwościach granulometrycznych, redukowanych z prekursorów i immobilizowanych metodą in-situ w materiale polimerowym.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania nanokompozytów polimerowych z nanocząstkami metali szlachetnych, tj. złota, platyny i palladu syntezowanych na drodze redukcji odpowiednich prekursorów i jednoczesnej immobilizacji nanocząstek na grupach funkcyjnych pochodzących od słabozasadowych amin.

Istota sposobu wytwarzania nanokompozytów polimerowych zawierających nanocząstki metali szlachetnych polega na tym, że jedno- i wieloskładnikowe roztwory prekursorów złota(III) (HAuCl_4), platyny(VI) (H_2PtCl_6) i palladu(II) (H_2PdCl_4), zdysocjowane w kwasie solnym do form AuCl_4^- , PtCl_6^{2-} i PdCl_4^{2-} , immobilizuje się na drodze wymiany jonowej w matrycy kopolimeru styrenu lub chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu (S/DVB, VBC/DVB), zawierającej pierwszo- i drugorzędowe grupy aminowe, wybrane z grupy związków o charakterze alifatycznym wybrane z grupy: 1,2-diaminoetan, 1,6-diaminoheksan i o charakterze heterocyklicznym: 1-(2-aminoetylo)piperazyna, przy czym roztwory prekursorów złota(III) (HAuCl_4), platyny(VI) (H_2PtCl_6) i palladu(II) (H_2PdCl_4) stosuje się o stężeniu w zakresie 50–500 mg metalu/L, a stężenie kwasu solnego w roztworze wynosi 0,1–3 mol/L.

Korzystnie proces immobilizacji prowadzi się przy nadmiarze prekursora do pojemności anionowymiennej żywicy polimerowej przy stosunku molowym $\geq 2:1$ mol/mol.

Po osiągnięciu stanu równowagi immobilizacji (2–48 godzin) polimer oddziela się od roztworu prekursorałów poprzez filtrację i wprowadza się go do wody w objętości użytego roztworu prekursorałów. Redukcja prekursora nanocząstek metalu szlachetnego następuje na skutek transferu elektronu z wolnej pary elektronowej obecnej na atomie azotu grupy aminowej, regenerowanej następnie poprzez katalizowaną przez układ heterooksydację wody. Różnica stężeń jest kontrolowana stężeniem aminowych grup funkcyjnych, zgodnie z reakcjami wymiany jonowej przedstawionymi na Schemacie 1. Po osiągnięciu stanu równowagi redukcji (2–48 godzin) otrzymuje się nanokompozyt polimerowy z nanocząstkami metali szlachetnych o potencjalnym zastosowaniu jako katalizator.

Stężenie roztworu prekursora określa się metodami Spektroskopii Absorpcji Atomowej. Efektywność redukcji prekursora, zależna od liczby zdysocjowanych i dostępnych do wymiany jonowej grup aminowych obecnych w strukturze polimeru, przewiduje się określając pojemność jonowymienną metodą Vohlarda. Obecność i charakterystykę granulometryczną nanocząstek metali szlachetnych potwierdza się poprzez analizy Skaningowej Mikroskopii Elektronowej (SEM) i/lub Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (TEM) z analizatorem składu próbek (EDX) wykonywanej dla przekrojów otrzymanego nanokompozytu.

W wyniku syntezy otrzymuje się nanokompozyty polimerowe zawierające nanocząstki złota i/lub platyny i/lub palladu. Zalety sposobu, według wynalazku, wynikają z immobilizacji prekursora w formie zdysocjowanej i redukcji w środowisku wodnym, a są nimi:

- Możliwość kontrolowania właściwości granulometrycznych immobilizowanych nanocząstek poprzez kontrolę różnicy stężeń na granicy ciało stałe-ciecz.
- Możliwość natychmiastowej, efektywnej immobilizacji nanocząstek na aminowych grupach funkcyjnych.
- Zapewnienie równomiernej dyspersji nanocząstek w materiale polimerowym.
- Brak konieczności stosowania zewnętrznych czynników redukujących.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania nie ograniczając jego zakresu oraz na rysunku który przedstawia schemat reakcji wymiany jonowej immobilizującej prekursor nanocząstek metalu szlachetnego (przykład dla złota i pierwszorzędowej grupy aminowej).

Przykład 1

Matryce polimerowe bazujące na suspensyjnych kopolimerach S/DVB lub VBC/DVB z grupami funkcyjnymi pochodzącymi od 1,2-diaminoetanu kontaktuje się z roztworem zawierającym 50 mg/L prekursora nanocząstek złota w kwasie solnym o stężeniu 1 mol/L. Ilość polimeru jak również objętość roztworu dobiera się w taki sposób, aby liczba moli cząsteczek prekursora (AuCl_4) stanowiła co najmniej 2-krotny nadmiar względem liczby moli aminowych grup funkcyjnych. Po osiągnięciu stanu równowagi, polimer oddziela się od roztworu prekursora i wprowadza się do objętości wody równej objętości wykorzystanego do immobilizacji roztworu prekursora. Po osiągnięciu stanu równowagi redukcji otrzymuje się nanokompozyt polimerowy z nanocząstkami złota o średnim wymiarze 45 nm.

Przykład 2

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się roztwór prekursora w kwasie solnym o stężeniu 2 mol/L. Otrzymany w takich warunkach nanokompozyt charakteryzuje się obecnością nanocząstek złota o średnim wymiarze 100 nm.

Przykład 3

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się roztwór prekursora w kwasie solnym o stężeniu 3 mol/L. Otrzymany w takich warunkach nanokompozyt charakteryzuje się obecnością nanocząstek złota o średnim wymiarze 125 nm.

Przykład 4

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że stosuje się polimer z grupami funkcyjnymi pochodzącymi od 1-(2-aminoetylo)piperazyny oraz roztwór prekursora w kwasie solnym o stężeniu 0.1 mol/L. Otrzymany w takich warunkach nanokompozyt charakteryzuje się obecnością nanocząstek złota o średnim wymiarze 43 nm.

Przykład 5

Proces prowadzi się jak w przykładzie 4 z tą różnicą, że stosuje się roztwór prekursora o stężeniu 500 mg Au/L w kwasie solnym o stężeniu 0.1 mol/L. Otrzymany w takich warunkach nanokompozyt charakteryzuje się obecnością nanocząstek złota o średnim wymiarze 2 nm.

Przykład 6

Proces prowadzi się jak w przykładzie 4 z tą różnicą, że stosuje się roztwór zawierający mieszaninę prekursorów nanocząstek złota, platyny i palladu o ich równomolowym stężeniu (500 mg

Au/L, 504 mg Pt/L i 260 mg Pd/L) w kwasie solnym o stężeniu 0.1 mol/L. Otrzymany w takich warunkach nanokompozyt charakteryzuje się obecnością nanocząstek złota i palladu o średnim wymiarze 10 nm.

Przykład 7

Proces prowadzi się jak w przykładzie 6 z tą różnicą, że stosuje się roztwór zawierający mieszaninę prekursorów w kwasie solnym o stężeniu 3 mol/L. Otrzymany w takich warunkach nanokompozyt charakteryzuje się obecnością nanocząstek platyny o średnim wymiarze 2 nm. Nanokompozyt otrzymany w takich warunkach nie wykazuje obecności nanocząstek złota i palladu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nanokompozytów polimerowych zawierających nanocząstki metali szlachetnych, **znamienny tym**, że jedno- i wieloskładnikowe roztwory prekursorów złota(III) (HAuCl_4), platyny(VI) (H_2PtCl_6) i palladu(II) (H_2PdCl_4), zdysocjowane w kwasie solnym do form AuCl_4^- , PtCl_6^{2-} i PdCl_4^{2-} , immobilizuje się na drodze wymiany jonowej w matrycy kopolimeru styrenu lub chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu (S/DVB, VBC/DVB), zawierającej pierwszo- i drugorzędowe grupy aminowe, wybrane z grupy związków o charakterze alifatycznym wybrane z grupy: 1,2-diaminoetan, 1,6-diaminoheksan i o charakterze heterocyklicznym: 1-(2-aminoetylo)piperazyna, przy czym roztwory prekursorów złota(III) (HAuCl_4), platyny(VI) (H_2PtCl_6) i palladu(II) (H_2PdCl_4) stosuje się o stężeniu w zakresie 50–500 mg metalu/L, a stężenie kwasu solnego wynosi 0,1–3 mol/L.
2. Sposób wytwarzania nanokompozytów polimerowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces immobilizacji prowadzi się przy nadmiarze prekursora do pojemności anionowymiennej żywicy polimerowej przy stosunku molowym $\geq 2:1$ mol/mol.

Rysunek

