

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235919**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409949**

(22) Data zgłoszenia: **27.10.2014**

(51) Int.Cl.

B22F 9/24 (2006.01)

C01G 5/00 (2006.01)

B01J 13/00 (2006.01)

C08K 5/21 (2006.01)

C08K 5/3415 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania nanocząstek srebra

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.05.2016 BUP 10/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

16.11.2020 WUP 18/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA KRAKOWSKA

IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

AGNIESZKA SOBCZAK-KUPIEC, Myślenice, PL

DAGMARA MALINA, Kraków, PL

BOŻENA TYLISZCZAK, Kęty, PL

ZBIGNIEW WZOREK, Niepołomice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Andrzej Stachowski

PL 235919 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania na drodze redukcji chemicznej stabilnej suspensji nanocząstek srebra o właściwościach biobójczych, zwłaszcza do zastosowań agrochemicznych.

Wiadomo powszechnie, że nanocząstki srebra stosowane są do zwalczania mikroorganizmów, w tym bakterii i grzybów, jak również w optyce, elektronice i chemii. Odgrywają one znaczącą rolę m.in. jako substraty do syntez, materiał katalityczny, sensory, przewodniki. Możliwa jest również modyfikacja właściwości materiałów i surowców przez osadzanie nanocząstek srebra na nośnikach lub pokrywanie nimi różnych powierzchni, tak aby wykazywały właściwości biobójcze, dezodorujące, antystatyczne czy impregnujące.

Wśród licznych znanych metod otrzymywania nanocząstek srebra wciąż dominujące znaczenie odgrywa metoda redukcji chemicznej.

Metoda ta polega na redukcji soli srebra przez czynnik redukujący w obecności odpowiedniego stabilizatora, chroniącego nanocząstki srebra przed łączeniem się w większe agregaty. Rozmiar, kształt, stan agregacji oraz stabilność, czyli ogólnie morfologię nanocząstek można kontrolować przez dobór odpowiednich parametrów syntezy takich jak np. stężenie soli srebra, stężenie stabilizatora czy stosunek molowy reduktora i soli srebra.

Synteza stabilnych suspensji srebra koloidalnego, ujawniona przykładowo w opisach i zgłoszeniach patentowych PL 176202(B1), PL 210388(B1), PL 211422(B1), PL 388025(A1), PL 390437(A1) – przewiduje zastosowanie nie tylko źródła jonów srebra oraz czynnika redukującego, ale także związków chemicznych, które dodane do roztworu w czasie prowadzenia reakcji zapewnią trwałość suspensji.

W większości znanych przypadków wytwarzania suspensji nanocząstek srebra metodą redukcji chemicznej, źródłem jonów srebra są dobrze rozpuszczalne w wodzie sole srebra, jak azotan, nadchloran czy octan srebra, a także piro- i ortofosforany srebra.

Jako reduktory stosuje się najczęściej borowodorek sodu, cytrynian sodu, hydrazynę, chlorowodorek hydroksyloaminy, kwas askorbinowy, kwas galusowy, formaldehyd, metanol, etanol, glikol etylenowy oraz inne związki posiadające grupy karbonylowe czy hydroksylowe jak np. D – glukoza.

Wśród rzadziej stosowanych reduktorów należy wymienić taninę, hydrochinon, dimetyloamino boran, podfosforyny (*Alexander Kamysny, Slomo Magdassi, „Aqueous Dispersion of Metallic Nanoparticles – Preparation, Stabilization and Application”, Nanoscience, Colloidal and Interfacial Aspects Edited by Victor M. Starov, CRC Press, New York, 1st edn., 2009, vol. 147, ch. 25, pp. 747–778*).

Synteza stabilnych suspensji srebra koloidalnego na drodze redukcji chemicznej wymaga zwykle użycia takiego związku chemicznego, który dodany w czasie prowadzenia reakcji zapewni trwałość suspensji liofobowej, bądź to na drodze stabilizacji elektrostatycznej bądź sterycznej.

W niektórych jednak przypadkach utleniona forma reduktora, dodanego w nadmiarze w stosunku do soli srebra, może pełnić rolę stabilizującą (stabilizacja elektrostatyczna) np. synteza z wykorzystaniem borowodoru sodu, cytrynianu trisodu, taniny.

W większości przypadków stosuje się jednak w praktyce wysokocząsteczkowe stabilizatory organiczne, zapewniające stabilizację steryczną, pozwalającą na uzyskiwanie wysokiego stężenia suspensji metalicznych. Najpowszechniej stosowanym w tym celu związkiem jest poliwinylpirolidon (PVP). Ponadto często stosuje się również alkohol poliwinylowy (PVA), chitosan, dodecylosiarczan sodu (SDS), bromek cetylitrimetyloamoniowy (CTAB) i inne, jak np. organoalkoksylany.

Poliwinylpirolidon (PVP) jest substancją nietoksyczną, która znalazła zastosowanie jako składnik do środków farmaceutycznych, kosmetycznych i higienicznych. Ponadto polimer ten stosowany jest przy produkcji syntetycznego osocza krwi.

PVP to homopolimer, którego poliwinylowy szkielet zawiera polarne grupy, w których atomy N oraz O wykazują silne powinowactwo do jonów i nanocząstek srebra, co sprawia, że cząsteczki PVP pokrywają powierzchnie nanocząstek, przeciwdziałając powstawaniu większych cząstek.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN103302307 znana jest metoda otrzymywania nanocząstek srebra do zastosowań agrochemicznych, z wykorzystaniem AgNO_3 jako źródła jonów srebra, aminokwasów w charakterze substancji redukującej i PVP jako czynnika stabilizującego. Cząsteczki stabilizatora związane z nanocząstkami srebra, otrzymanymi w reakcji redukcji AgNO_3 , oddziela się od roztworu poreakcyjnego przez wirowanie i przechowuje w wodzie dejonizowanej. Ujawniono, że tak wytworzone nanocząstki srebra ułatwiają kiełkowanie nasion ogórka i rozwój sadzonek.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania na drodze redukcji chemicznej stabilnej suspensji nanocząstek srebra o właściwościach biobójczych, zwłaszcza do zastosowań agrochemicznych.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że istnieje możliwość otrzymania na drodze redukcji chemicznej przy użyciu układu poliwinylpirolidon – mocznik stabilnych suspensji nanocząstek srebra, szczególnie przydatnych do zastosowań agrochemicznych.

Zgodnie z wynalazkiem, sposób otrzymywania nanocząstek srebra w formie stabilnej suspensji, na drodze redukcji chemicznej jonów srebra, w którym wodny roztwór soli srebra oraz stabilizatora organicznego miesza się z reduktorem, polega na tym, że do wodnego roztworu poliwinylpirolidonu o stężeniu 0,01–15% mas., zawierającego od 0,016 do 0,787% mas. azotanu srebra, a korzystnie od 0,0397 do 0,1575% mas. azotanu srebra, wprowadza się przy ciągłym mieszaniu mocznik w formie stałej lub rozpuszczonej w roztworze poliwinylpirolidonu o stężeniu 0,01–15% mas.

Mocznik wprowadza się w stosunku molowym do jonów srebra wynoszącym od 1 : 20 do 20 : 1, a mieszaninę reakcyjną miesza się przez 0,5 do 5 godzin, korzystnie 2,5 do 4 godzin, utrzymując temperaturę w zakresie od temperatury otoczenia do 90°C.

Korzystnie, mieszaninę reakcyjną miesza się na mieszadle magnetycznym. Zakończenie reakcji ustala się znanymi metodami instrumentalnymi.

W mieszaniu reakcyjnej zawierającej wodny roztwór poliwinylpirolidonu (stabilizator) i sól srebrową (źródło jonów srebrowych) podczas stałego mieszania w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, następuje wytrącanie nanometrycznych cząstek srebra po wprowadzeniu do mieszaniny mocznika (reduktor) w formie stałej lub rozpuszczonej w roztworze stabilizatora.

Podstawową zaletą suspensji nanocząstek srebra otrzymanych z wykorzystaniem mocznika jako reduktora i PVP jako stabilizatora jest oprócz właściwości biobójczych możliwość rezygnacji z operacji oczyszczania suspensji z pozostałości poreakcyjnych w zastosowaniach agrotechnicznych, w których suspensje wytworzone według wynalazku mogą stanowić zarówno komponent lub samodzielny środek ochrony roślin, jak i źródło dobrze przyswajalnego przez rośliny azotu.

Dodatkowymi zaletami suspensji otrzymanych zgodnie z wynalazkiem jest, ze względu na ich właściwości fizykochemiczne, możliwość zastosowania do modyfikowania powierzchni stałych, np. włókien tekstylnych w celu nadania im właściwości biobójczych, powierzchni wybranych nośników. Ponadto, mogą one stanowić dodatek lub modyfikator substancji płynnych, jak np. farb o właściwościach biobójczych.

Wynalazek w kilku przykładach jego realizacji, został objaśniony szczegółowo poniżej. Zgodnie z prezentowanymi przykładami, praktyczna realizacja wynalazku przebiegać może korzystnie następująco:

- przygotowuje się roztwór **A** stabilizatora poliwinylpirolidonu o stężeniu 0,01–15% mas., zawierającego rozpuszczalną w wodzie sól Ag (np. AgNO_3) w ilości takiej, aby stężenie jonów srebra w mieszaninie reakcyjnej było w zakresie 100 ppm do 5000 ppm;
- sporządza się roztwór **B** mocznika w roztworze 0,01–15% mas. polimerowego stabilizatora PVP o takim stężeniu, aby stosunek molowy mocznika do jonów srebra był w zakresie od 1 : 20 do 20 : 1 ;
- roztwór **B** dodaje się do roztworu **A** przy ciągłym mieszaniu w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.

W trakcie wkrapiania (wolnego wprowadzania) roztworu **B** jony srebra ulegają redukcji. Czas trwania reakcji powinien być w granicach 0,5 godziny – 5 godzin, korzystnie między 2,5 a 4 godziny.

Alternatywnie, w innym wariantcie realizacji wynalazku, do roztworu **A** wyszczególnionego powyżej, wprowadza się mocznik w postaci stałej w takiej ilości, by stosunek molowy mocznika do jonów srebra był w zakresie od 1 : 20 do 20 : 1.

Podobnie jak w przypadku użycia roztworu **B**, redukcja jonów srebra zachodzi w temperaturze otoczenia lub wyższej w warunkach ciągłego mieszania. Czas trwania reakcji powinien być w granicach 0,5 godziny – 5 godzin, korzystnie między 2,5 a 4 godziny.

Przykład 1

(Otrzymywanie nanocząstek srebra w temperaturze pokojowej w układzie poliwinylpirolidon – mocznik przy stosunku molowym reduktora do soli srebrowej 10 : 1)

Odczynniki: AgNO_3 , mocznik, poliwinylpirolidon.

Roztwór A: Do 95 ml 3% roztworu wodnego poliwinylpirolidonu dodano 0,0397 g AgNO_3 (250 ppm Ag) i mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 25°C do całkowitego rozpuszczenia soli srebrowej.

Roztwór B: W 5 ml 3% roztworu poliwinylpirolidonu rozpuszczono 0,1403 g mocznika.

W temperaturze pokojowej do roztworu **A** podczas stałego mieszania dozowano roztwór **B**. Podczas dozowania roztworu **B** srebro ulegało redukcji, powodując zmianę zabarwienia mieszaniny reakcyjnej od opalizującej pomarańczowej do ciemnobrunatnej z pomarańczową poświatą wraz z czasem reakcji. Czas reakcji 2,5 godziny.

Na załączonym rysunku przedstawiono mikrofotografię wykonaną przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (powiększenie 50 000 razy) suspensji nanocząstek srebra otrzymanej w tym przykładzie 1. Otrzymane nanocząstki srebra charakteryzują się sferycznym kształtem, są monodyspersyjne i równomiernie rozproszone po całej badanej powierzchni.

Przykład 2

(Otrzymywanie nanocząstek srebra w temperaturze 60°C w układzie poliwinylpirolidon – mocznik przy stosunku molowym reduktora do soli srebrowej 20 : 1)

Odczynniki: AgNO₃, mocznik, poliwinylpirolidon.

Roztwór A: Do 95 ml 3% roztworu wodnego poliwinylpirolidonu dodano 0,1575 g AgNO₃ (1000 ppm Ag) i mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 25°C do całkowitego rozpuszczenia soli srebrowej.

Roztwór B: W 5 ml 3% roztworu poliwinylpirolidonu rozpuszczono 1,1136 g mocznika.

W temperaturze 60°C do roztworu **A** podczas stałego mieszania pod chłodnicą zwrotną dodano **B**. Czas reakcji 4 godziny. Otrzymane nanocząstki srebra cechują się właściwościami jak w przykładzie 1.

Przykład 3

(Otrzymywanie nanocząstek srebra w temperaturze 90°C w układzie poliwinylpirolidon – mocznik przy stosunku molowym reduktora do soli srebrowej 20 : 1)

Odczynniki: AgNO₃, mocznik, poliwinylpirolidon.

Roztwór A: Do 95 ml 3% roztworu wodnego poliwinylpirolidonu dodano 0,0787 g AgNO₃ (500 ppm Ag) i mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 25°C do całkowitego rozpuszczenia soli srebrowej.

Roztwór B: W 5 ml 3% roztworu poliwinylpirolidonu rozpuszczono 0,5568 g mocznika.

W temperaturze 90°C do roztworu **A** podczas stałego mieszania pod chłodnicą zwrotną dodano **B**. Czas reakcji 3 godziny. Otrzymane nanocząstki srebra cechują się właściwościami jak w przykładzie 1.

Przykład 4

(Otrzymywanie nanocząstek srebra w temperaturze 90°C w układzie poliwinylpirolidon – mocznik w formie stałej przy stosunku molowym reduktora do soli srebrowej 20 : 1)

Odczynniki: AgNO₃, mocznik, poliwinylpirolidon.

Roztwór A: Do 95 ml 3% roztworu wodnego poliwinylpirolidonu dodano 0,0787 g AgNO₃ (500 ppm Ag) i mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 25°C do całkowitego rozpuszczenia soli srebrowej.

Do roztworu **A** podgrzanego do temperatury 90°C **A** podczas stałego mieszania pod chłodnicą zwrotną wprowadzano stopniowo 0,5568 g mocznika w formie stałej. Czas reakcji 4 godziny. Otrzymano nanocząstki srebra o właściwościach jak w przykładzie 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nanocząstek srebra w formie stabilnej suspensji, na drodze redukcji chemicznej jonów srebra, w którym wodny roztwór soli srebra oraz stabilizatora organicznego miesza się z reduktorem, **znamienny tym**, że do wodnego roztworu poliwinylpirolidonu o stężeniu 0,01–15% mas., zawierającego od 0,016 do 0,787% mas. azotanu srebra, a korzystnie od 0,0397 do 0,1575% mas. azotanu srebra, wprowadza się przy ciągłym mieszaniu mocznik w formie stałej lub rozpuszczonej w roztworze poliwinylpirolidonu o stężeniu 0,01–15% mas., przy czym mocznik wprowadza się w stosunku molowym do jonów srebra wynoszącym od 1 : 20 do 20 : 1, a mieszaninę reakcyjną miesza się przez 0,5 do 5 godzin, korzystnie 2,5 do 4 godzin, utrzymując temperaturę w zakresie od temperatury otoczenia do 90°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną miesza się na mieszadle magnetycznym.

Rysunek

