

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 242329 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432412**

(22) Data zgłoszenia: **2019.12.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.06.28 BUP 13/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.02.13 WUP 07/2023**

(51) MKP:

**B82B 1/00** (2006.01)

**B82B 3/00** (2006.01)

**B22F 1/00** (2006.01)

**A61K 33/34** (2006.01)

**A61K 33/38** (2006.01)

**C01G 3/00** (2006.01)

**C01G 5/00** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:  
**POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA  
KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:  
**MARCIN BANACH, Górka Stogniowska, PL  
OLGA DŁUGOSZ, Żabno, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**Andrzej Stachowski, Kraków, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania zawiesiny nanomateriałów bimetalicznych typu rdzeń-otoczka**

**PL 242329 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania zawiesiny nanomateriałów bimetalicznych Ag-Cu albo Cu-Ag typu rdzeń-otoczka, w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego.

Przykładami nanocząstek metali o szerokim spektrum zastosowania są nanocząstki srebra oraz nanocząstki miedzi. Produkty zawierające nanocząstki srebra lub miedzi odznaczają się zwiększoną aktywnością antymikrobiologiczną. Korzystne jest dodawanie do produktów nanocząstek srebra i miedzi celem otrzymywania materiałów o selektywnym działaniu przeciw wybranym gatunkom bakterii i grzybów lub materiałów o szerokim spektrum działania.

Przykładami układów o działaniu synergicznym są połączenia nanocząstek srebra i nanocząstek miedzi. Nanocząstki srebra wykazują silne właściwości antibakteryjne, jednak w niższym stopniu aktywność przeciwgrzybiczną. Natomiast, nanocząstki miedzi odznaczają się szerszym spektrum działania przeciw grzybom, jednak wymagane jest zastosowanie wyższego ich stężenia w porównaniu do nanocząstek srebra. Otrzymując produkt zawierający oba składniki możliwe jest zwiększenie spektrum działania takiego układu, jak również obniżenie stężeń poszczególnych metali, z zachowaniem zbliżonej aktywności antymikrobiologicznej.

Produktami szczególnie pożądanymi są nanomateriały w postaci cząstek typu rdzeń-otoczka. Możliwe jest otrzymanie układów, w których w rdzeniu znajduje się srebro a na powierzchni nanocząstki miedzi oraz układów, w którym w rdzeniu znajduje się miedź z otoczką nanocząstek srebra. Zarówno postać, stężenia stosowanych prekursorów soli, jak i udział poszczególnych nanocząstek metali ma istotny wpływ na aktywność antibakteryjną, antygrzybiczną i antywirusową nanomateriałów, a tym samym umożliwia jej modyfikację.

Do podstawowych metod syntezy nanocząstek metalicznych oraz bimetalicznych należą metody redukcji chemicznej prowadzone okresowo. Rozpowszechnienie metod okresowych wynika z prostej konstrukcji instalacji oraz niskich nakładów inwestycyjnych. Jednym z głównych ograniczeń metod okresowych jest spadek efektywności energetycznej całego układu wraz ze wzrostem jego wydajności. Energia potrzebna do uzyskania zadanej temperatury jest bezpowrotnie tracona po zakończeniu procesu, co obniża efektywność instalacji. W przypadku wzrostu skali produkcji straty energetyczne wynikające z rozruchu instalacji są znaczące. Z kolei w przypadku pracy układów ciągłych po ustabilizowaniu się warunków procesu, efektywność energetyczna warunków pracy jest stała, co obniża koszty procesu. Dodatkowo, w przypadku procesów okresowych wzrost skali produkcji powoduje nieproporcjonalny wzrost zapotrzebowania energii, ze względu na zmniejszoną powierzchnię wymiany energii. Również wymiana energii w układzie jest niższa. Wpływa to na otrzymywanie produktu o większym rozkładzie wielkości cząstek, co obniża jego jakość. Natomiast, reaktory przepływowe pracują w warunkach ustalonych, przez co produkt przez cały czas trwania procesu posiada stałą charakterystykę, co sprzyja otrzymywaniu produktu o stałej i kontrolowanej jakości.

W opisie patentowym US 7749300 B2 podano sposób otrzymywania zawiesiny bimetalicznych nanocząstek rdzeń-otoczka, m.in. zawiesiny zawierającej cząstkę z rdzeniem miedzi, na powierzchni których zredukowano nanocząstki srebra. Jako źródło energii zastosowano promieniowanie ultrafioletowe. Otrzymano nanocząstki o średniej wielkości od 1 do 1000 nm, o zmiennym udziale poszczególnych metali.

W opisie zgłoszeniowym CN 1556041 A ujawniono dwuetapowy sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek typu rdzeń-otoczka wykorzystując jako energię do syntezy promieniowanie mikrofalowe. Dwuetapowa metoda polega na redukcji jonów prekursora nanocząstek budujących rdzeń cząstek, a następnie dodawaniu drugiej soli wraz z substancjami dyspergującymi i redukującymi i poddawanie mieszaniny działaniu promieniowania mikrofalowego. W wyniku procesu otrzymano nanocząstki tellurku kadmu o zmiennym stosunku molowym, charakteryzujące się wysoką stabilnością.

Sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek bimetalicznych Ag-Cu albo Cu-Ag typu rdzeń-otoczka, w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, charakteryzuje się według wynalazku tym, że w pierwszym etapie, w strumień wodnej pierwszej mieszaniny, zawierającej sole będącej źródłem jonów metalu tworzącego rdzeń nanocząstek oraz związek o właściwościach redukujących i stabilizujących, wprowadza się strumień wodnego roztworu wodorotlenku sodu, jako regulator pH, przy czym stosunek natężenia przepływu strumienia pierwszej mieszaniny, zawierającej roztwór soli metalu oraz związku o właściwościach redukujących i stabilizujących, do natężenia przepływu strumienia roztworu wodorotlenku sodu, wynosi od 1:0,1 do 1:8, po czym tak utworzoną drugą mieszaninę,

pozostającą w układzie przepływowym, poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego, przy czasie przebywania drugiej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego od 30 do 120 s, przy mocy promieniowania mikrofalowego od 100 do 600 W, a następnie w drugim etapie, w strumień drugiej mieszaniny, zawierającej zawiesinę nanocząstek metalu stanowiących rdzeń, wprowadza się strumień wodnej trzeciej mieszaniny, zawierającej sole metalu tworzącego otoczkę nanocząstek oraz związek o właściwościach redukujących i stabilizujących, przy czym stosunek natężenia przepływu strumienia mieszaniny drugiej do natężenia przepływu strumienia mieszaniny trzeciej wynosi od 1:0,1 do 1:8, a następnie tak otrzymaną czwartą mieszaninę, pozostającą w układzie przepływowym, poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego, przy czasie przebywania czwartej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego od 30 do 120 s, przy mocy promieniowania mikrofalowego od 100 do 600 W, po czym otrzymaną zawiesinę nanocząstek ochładza się.

Korzystnie jako źródło jonów srebra(I) stosuje się azotan(V) srebra(I), a jako źródło jonów miedzi(II) stosuje się siarczan(VI) miedzi(II).

Korzystnie, jako związek chemiczny o właściwościach redukujących i stabilizujących stosuje się kwas galusowy, albo kwas elagowy, albo kwas taninowy, albo kwas szikimowy, albo kwas kawowy, albo kwas wanilinowy, albo kwas kumarynowy, albo kwas ferulowy.

Korzystnie, stosuje się mieszaninę, zawierającą sole będące prekursorem jonów metali oraz związek o właściwościach redukująco-stabilizujących, o stężeniu soli w mieszaninie od 50 do 500 mg/dm<sup>3</sup>.

Korzystnie, stosuje się mieszaninę, zawierającą sole będące prekursorem jonów metali oraz związek o właściwościach redukująco-stabilizujących, o stężeniu związku redukująco-stabilizującego w mieszaninie od 0,0005 do 0,125 mol/dm<sup>3</sup>.

Korzystnie, w obu etapach procesu, stosunek molowy substancji redukująco-stabilizującej do jonów srebra wynosi od 0,2:1 do 0,8:1, a do jonów miedzi od 1,2:1 do 1,8:1.

Korzystnie, do sporządzenia mieszaniny drugiej, stosuje się roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu od 0,1 do 0,5 mol/dm<sup>3</sup>.

Korzystnie pH mieszaniny drugiej wynosi od 7 do 11.

W przypadku otrzymywania zawiesiny nanocząstek bimetalicznych, sposobem według wynalazku, przewiduje się przeprowadzenie przykładowych następujących etapów procesu:

etap I: (1) podawanie do reaktora mikrofalowego za pomocą pomp, z zadaniem natężeniem przepływu strumienia, pierwszej wodnej mieszaniny, zawierającej sole będącej źródłem jonów metalu tworzącego rdzeń nanocząstek i roztwór związku redukująco-stabilizującego oraz strumienia wodnego roztworu wodorotlenku sodu, (2) przepływ tak utworzonej drugiej mieszaniny przez reaktor mikrofalowy, wewnątrz którego w polu promieniowania mikrofalowego prowadzi się redukcję chemiczną jonów metalu, (3) odbieranie u wylotu reaktora drugiej mieszaniny, zawierającej zawiesinę nanocząstek metalu stanowiących rdzeń i zwracanie jej do reaktora,

etap II: (4) podawanie do reaktora za pomocą pompy, z zadaniem natężeniem przepływu, strumienia wodnej trzeciej mieszaniny, zawierającej roztwór prekursora jonów drugiego metalu i związku substancji redukująco-stabilizującej oraz strumienia zawróconej po pierwszym etapie drugiej mieszaniny, (5) przepływ czwartej mieszaniny, utworzonej z połączenia strumieni mieszaniny drugiej oraz mieszaniny trzeciej, przez reaktor mikrofalowy, wewnątrz którego prowadzi się redukcję chemiczną jonów metalu, tworzących powłokę na powierzchni nanocząstek metalu stanowiących rdzeń, (6) odbieranie u wylotu reaktora i studzenie zawiesiny nanocząstek bimetalicznych typu rdzeń-otoczek jako gotowego produktu.

W wyniku zastosowania energii mikrofalowej możliwe jest prowadzenie procesu ciągłego, o krótkim czasie przebywania mieszaniny w reaktorze. Otrzymywanie nanocząstek typu rdzeń-otoczek, możliwe jest dzięki rozdzieleniu procesu na dwa etapy. Możliwość regulacji warunków prowadzenia procesu pozwala na otrzymywanie nanocząstek o określonych wymiarach oraz zadaniem stosunku masowym nanocząstek znajdujących się w rdzeniu do nanocząstek stanowiących otoczkę cząstek. Wybór podanych wyżej związków o właściwościach redukująco-stabilizujących umożliwia ograniczenie stosowania dodatkowych reagentów w procesie, co pozwala na otrzymanie produktu o pożądanym parametrach.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady.

#### Przykład 1

W pierwszym etapie procesu, do reaktora mikrofalowego podawano strumień pierwszej mieszaniny, zawierającej siarczan miedzi(II), o stężeniu 0,010 mol/dm<sup>3</sup>, z kwasem galusowym, o stężeniu 0,042 mol/dm<sup>3</sup>, z natężeniem przepływu mieszaniny 0,720 dm<sup>3</sup>/h oraz strumień wodnego roztworu wo-

dwutlenku sodu, o stężeniu  $0,200 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem  $0,387 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Tak utworzoną drugą mieszaninę poddano działaniu pola mikrofalowego w warunkach przepływowych. Moc mikrofal w pierwszym etapie ustawiono na 180 W. Czas przebywania drugiej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego w pierwszym etapie wynosił 70 s. Na wylocie z reaktora, do drugiej mieszaniny, zawierającej po obróbce mikrofalami zawieszinę nanocząstek miedzi, podawano w drugim etapie, za pomocą pompy, trzecią mieszaninę, zawierającą azotan(V) srebra(I), o stężeniu  $0,0155 \text{ mol/dm}^3$  w mieszaninie, z kwasem galusowym, o stężeniu  $0,0077 \text{ mol/dm}^3$  w mieszaninie, z natężeniem przepływu trzeciej mieszaniny  $0,294 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Cały strumień tak utworzonej czwartej mieszaniny zawrócono do reaktora. Moc mikrofal w drugim etapie ustawiono na 180 W. Czas przebywania czwartej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego w drugim etapie wynosił 50 s. Otrzymaną zawieszinę ostudzono. Gotowa zawiesina nanocząstek typu rdzeń-otoczka, składała się z rdzenia nanocząstek miedzi otoczonych nanocząstkami srebra, o stężeniu końcowym zawiesiny  $500 \text{ mg/dm}^3$  i charakteryzowała się cząstkami w kształcie kulistym o średnicy ok. 45 nm.

#### Przykład 2

W pierwszym etapie procesu, do reaktora mikrofalowego podawano strumień pierwszej mieszaniny, zawierającej siarczan miedzi(II), o stężeniu  $0,005 \text{ mol/dm}^3$ , z kwasem kawowym, o stężeniu  $0,021 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem przepływu mieszaniny  $0,720 \text{ dm}^3/\text{h}$  oraz strumień wodnego roztworu dwutlenku sodu, o stężeniu  $0,200 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem  $0,387 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Tak utworzoną drugą mieszaninę poddano działaniu pola mikrofalowego w warunkach przepływowych. Moc mikrofal w pierwszym etapie ustawiono na 300 W. Czas przebywania drugiej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego w pierwszym etapie wynosił 70 s. Na wylocie z reaktora, do mieszaniny drugiej, zawierającej po obróbce mikrofalami zawieszinę nanocząstek miedzi, podawano w drugim etapie, za pomocą pompy, trzecią mieszaninę, zawierającą azotan(V) srebra(I), o stężeniu  $0,031 \text{ mol/dm}^3$  w mieszaninie, z kwasem kawowym, o stężeniu  $0,0154 \text{ mol/dm}^3$  w mieszaninie, z natężeniem przepływu trzeciej mieszaniny  $0,294 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Cały strumień tak utworzonej czwartej mieszaniny zawrócono do reaktora. Moc mikrofal w drugim etapie ustawiono na 300 W. Czas przebywania czwartej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego w drugim etapie wynosił 50 s. Otrzymaną zawieszinę ostudzono. Gotowa zawiesina nanocząstek typu rdzeń-otoczka, składała się z rdzenia nanocząstek miedzi otoczonych nanocząstkami srebra, o stężeniu końcowym zawiesiny  $500 \text{ mg/dm}^3$  i charakteryzowała się cząstkami w kształcie kulistym o średnicy ok. 85 nm.

#### Przykład 3

W pierwszym etapie procesu, do reaktora mikrofalowego podawano strumień pierwszej mieszaniny, zawierającej azotan(V) srebra(I), o stężeniu  $0,00175 \text{ mol/dm}^3$ , z kwasem wanilinowym, o stężeniu  $0,0049 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem przepływu mieszaniny  $0,720 \text{ dm}^3/\text{h}$  oraz strumień wodnego roztworu dwutlenku sodu, o stężeniu  $0,160 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem  $0,387 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Tak utworzoną drugą mieszaninę poddano działaniu pola mikrofalowego w warunkach przepływowych. Moc mikrofal w pierwszym etapie ustawiono na 100 W. Czas przebywania drugiej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił w pierwszym etapie 70 s. Na wylocie z reaktora, do drugiej mieszaniny, zawierającej po obróbce mikrofalami zawieszinę nanocząstek srebra, podawano w drugim etapie, za pomocą pompy, trzecią mieszaninę, zawierającą siarczan(VI) miedzi(II), o stężeniu  $0,0184 \text{ mol/dm}^3$  w mieszaninie, z kwasem wanilinowym o stężeniu  $0,055 \text{ mol/dm}^3$  w mieszaninie, z natężeniem przepływu trzeciej mieszaniny  $0,294 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Cały strumień tak utworzonej czwartej mieszaniny zawrócono do reaktora. Moc mikrofal w drugim etapie ustawiono na 100 W. Czas przebywania czwartej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił w drugim etapie 50 s. Otrzymaną zawieszinę ostudzono. Gotowa zawiesina nanocząstek typu rdzeń-otoczka, składała się z rdzenia nanocząstek srebra otoczonych nanocząstkami miedzi, o stężeniu końcowym zawiesiny  $250 \text{ mg/dm}^3$  i charakteryzowała się cząstkami w kształcie kulistym o średnicy ok. 65 nm.

#### Przykład 4

W pierwszym etapie procesu, do reaktora mikrofalowego podawano strumień pierwszej mieszaniny, zawierającej azotan(V) srebra(I), o stężeniu  $0,00355 \text{ mol/dm}^3$ , z kwasem taninowym, o stężeniu  $0,0098 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem przepływu mieszaniny  $0,720 \text{ dm}^3/\text{h}$  oraz strumień wodnego roztworu dwutlenku sodu, o stężeniu  $0,160 \text{ mol/dm}^3$ , z natężeniem  $0,387 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Tak utworzoną drugą mieszaninę poddano działaniu pola mikrofalowego w warunkach przepływowych. Moc mikrofal w pierwszym etapie ustawiono na 300 W. Czas przebywania drugiej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił w pierwszym etapie 70 s. Na wylocie z reaktora, do drugiej mieszaniny, zawierającej po obróbce mikrofalami zawieszinę nanocząstek srebra, podawano w drugim etapie, za pomocą pompy,

trzecią mieszaninę, zawierającą siarczan(VI) miedzi(II), o stężeniu  $0,0367 \text{ mol/dm}^3$  w mieszaninie, z kwasem taranowym, o stężeniu  $0,0110 \text{ mol/dm}^3$  w mieszaninie, z natężeniem przepływu trzeciej mieszaniny  $0,294 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Cały strumień tak utworzonej czwartej mieszaniny zawrócono do reaktora. Moc mikrofal w drugim etapie ustawiono na 300 W. Czas przebywania czwartej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił w drugim etapie 50 s. Otrzymaną zawieszynę ostudzono. Gotowa zawiesina nanocząstek typu rdzeń-otoczka, składała się z rdzenia nanocząstek srebra otoczonych nanocząstkami miedzi, o stężeniu końcowym zawiesiny  $500 \text{ mg/dm}^3$  i charakteryzowała się cząstkami w kształcie kulistym o średnicy ok. 50 nm.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania zawiesiny nanomateriałów bimetalicznych Ag-Cu albo Cu-Ag typu rdzeń-otoczka, w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie, w strumień wodnej pierwszej mieszaniny, zawierającej sole, będące źródłem jonów srebra albo miedzi, o stężeniu w mieszaninie od 50 do  $500 \text{ mg/dm}^3$ , i roztwór związku o właściwościach redukujących i stabilizujących, o stężeniu od  $0,0005$  do  $0,125 \text{ mol/dm}^3$  w mieszaninie, wprowadza się strumień wodnego roztworu wodorotlenku sodu, o stężeniu od 0,1 do  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ , przy czym stosunek natężenia przepływu strumienia pierwszej mieszaniny, zawierającej sole metalu i związek redukująco-stabilizujący, do natężenia przepływu strumienia roztworu wodorotlenku sodu wynosi od 1:0,1 do 1:8, a pH tak utworzonej drugiej mieszaniny wynosi od 7 do 11, następnie drugą mieszaninę, pozostającą w układzie przepływowym, poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego o mocy od 100 do 600 W przez czas od 30 do 120 s, po czym w drugim etapie, do strumienia drugiej mieszaniny, pozostającej w układzie przepływowym, podaje się strumień trzeciej mieszaniny wodnej, zawierającej sole będące źródłem jonów miedzi albo srebra, o stężeniu soli w trzeciej mieszaninie od 50 do  $500 \text{ mg/dm}^3$ , i roztwór związku o właściwościach redukujących i stabilizujących, o stężeniu od  $0,0005$  do  $0,125 \text{ mol/dm}^3$  w trzeciej mieszaninie, przy czym stosunek natężenia przepływu strumienia drugiej mieszaniny do natężenia przepływu strumienia trzeciej mieszaniny, zawierającej sole miedzi albo srebra oraz związek redukująco-stabilizujący, wynosi od 1:0,1 do 1:8, po czym tak otrzymaną czwartą mieszaninę, pozostającą w układzie przepływowym, poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego przy mocy mikrofal od 100 do 600 W, przy czym czas przebywania czwartej mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosi od 30 do 120 s, a następnie otrzymaną zawieszynę nanocząstek ochładza się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako źródło jonów srebra (1) stosuje się azotan(V) srebra(I), a jako źródło jonów miedzi(II) stosuje się siarczan(VI) miedzi(II).
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek chemiczny o właściwościach redukujących i stabilizujących stosuje się kwas galusowy, albo kwas elagowy, albo kwas taniowy, albo kwas szikimowy, albo kwas kawowy, albo kwas wanilinowy, albo kwas kumarynowy, albo kwas ferulowy.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek molowy substancji redukująco-stabilizującej do: jonów srebra wynosi od 0,2:1 do 0,8:1, a do jonów miedzi od 1,2:1 do 1,8:1.