

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245164 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432744**

(22) Data zgłoszenia: **2020.01.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.08.02 BUP 18/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.05.27 WUP 22/2024**

(51) MKP:

B22F 9/24 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C01G 5/00 (2006.01)

C01G 3/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA
KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MARCIN BANACH, Górka Stogoniowska, PL
OLGA DŁUGOSZ, Żabno, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Andrzej Stachowski, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek srebra albo miedzi

PL 245164 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek srebra albo miedzi w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego.

Nanocząstki metali charakteryzują się odmiennymi właściwościami w porównaniu do ich odpowiedników w skali makro. Wzrost stosunku powierzchni zewnętrznej cząstek do ich objętości inicjuje powstawanie nowych oddziaływań międzycząsteczkowych, zwiększając ich aktywność chemiczną oraz biologiczną. Nanocząstki srebra oraz miedzi odznaczają się silnymi właściwościami biobójczymi, dzięki czemu znajdują zastosowanie jako dodatki do farb, tworzyw sztucznych, produktów kosmetycznych i innych nadając lub zwiększając ich właściwości antymikrobiologiczne. Nanocząstki srebra odznaczają się szerokim spektrum działania bakteriobójczego, grzybobójczego i wirusobójczego. Z kolei nanocząstki miedzi wykazują szczególnie dobre właściwości antygrzybiczne.

Ze względu na rosnące zapotrzebowanie na produkty bazujące na nanocząstkach metalicznych oraz na materiały z dodatkami nanocząstek ich produkcja metodami okresowymi staje się nieefektywna. Wzrost skali produkcji powoduje wzrost kosztów procesu, co jest związane głównie z zapotrzebowaniem energii układu. Zwiększenie objętości w jednym cyklu procesu okresowego nie powoduje proporcjonalnego wzrostu powierzchni wymiany energii między czynnikiem grzewczym a mieszaniną. Dlatego aby możliwe było zwiększenie skali przy zachowaniu jakości produktu, korzystne jest zastosowanie procesu ciągłego. Rozwiązanie takie jest efektywniejsze energetycznie, gdyż stałe warunki prowadzenia procesu, brak rozruchu oraz chłodzenia układu po każdym cyklu, co zawsze ma miejsce w procesach okresowych, pozwalają na minimalizację kosztów energetycznych.

W zgłoszeniu patentowym WO2009133418A1 przedstawiono opis reaktora przepływowego umożliwiającego syntezę zawiesin nanocząstek metali. W rozwiązaniu zastosowano system pomiaru wielkości nanocząstek odbieranych u wylotu reaktora co ułatwiło kontrolę procesu. W zależności od temperatury oraz zastosowanego przepływu reagentów, możliwe było otrzymanie nanocząstek o średnicy ok. 1–10 nm z wydajnością do 10 ml/min. Nanocząstki metali otrzymywano w mikroreaktorze przepływowym. Reaktor składał się z układu mikrokapilar o różnej konstrukcji, w zależności od mieszaniny reakcyjnej przyprawy przez reaktor. Przedstawiona metoda otrzymywania zawiesin nanocząstek z zastosowaniem mikroprzepływowego reaktora, umożliwiła uzyskanie nanocząstek o wąskim rozkładzie wielkości cząstek. Głównym ograniczeniem metody jest ryzyko blokowania się kapilar syntezowanymi nanocząstkami, co zmniejsza wydajność procesu i może obniżyć jakość produktu.

W opisie patentowym CN101486101A przedstawiono sposób otrzymywania nanocząstek srebra w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego. Dwuetapowa metoda polegała na wymieszaniu roztworu soli srebra ze środkami dyspergującymi, a następnie poddawaniu mieszaniny działaniu promieniowania mikrofalowego. W wyniku procesu otrzymano, po przemywaniu i wysuszeniu, szaroczarne proszki nanocząstek srebra. Zaletami procesu jest duża powtarzalność metody oraz możliwość kontrolowania kształtu i rozmiaru otrzymanych nanocząstek.

W zgłoszeniach patentowych CN101791704A oraz CN103464778A przedstawiono okresowe sposoby otrzymywania nanocząstek srebra oraz miedzi z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego. Ujawniono, że w zależności od warunków procesu, możliwe jest uzyskanie nanocząstek o rozmiarze od 3 do 80 nm, charakteryzujących się wąskim rozkładem wielkości cząstek oraz dobrą dyspersyjnością.

Zgodnie z wynalazkiem, sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek srebra albo miedzi, w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, polega na tym, że w pierwszy strumień wodnego roztworu azotanu(V) srebra albo octanu srebra, będący źródłem jonów srebra, albo siarczanu(VI) miedzi(II) albo chlorku miedzi(II), będących źródłem jonów miedzi, o stężeniu od $0,5 \cdot 10^{-3}$ do $50 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, wprowadza się drugi strumień wodnego roztworu związku o właściwościach redukujących i stabilizujących, wybranego spośród kwasu galusowego albo kwasu elagowego albo kwasu taninowego albo kwasu szikimowego albo kwasu kawowego albo kwasu wanilinowego albo kwasu kumarynowego albo kwasu ferulowego, o stężeniu od 0,001 do 0,250 mol/dm³, a następnie w trakcie mieszania lub po zmieszaniu pierwszego strumienia z drugim strumieniem, wprowadza się trzeci strumień wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu od 0,1 do 0,5 mol/dm³, przy czym stosunek natężenia przepływu pierwszego strumienia roztworu jonów metalu, do natężenia przepływu drugiego strumienia roztworu związku o właściwościach redukująco-stabilizujących wynosi od 1 : 0,1 do 1 : 8, a stosunek natężenia przepływu pierwszego strumienia roztworu jonów metalu, do natężenia przepływu trzeciego strumienia roztworu wodorotlenku sodu wynosi od 1 : 0,1 do 1 : 8, zaś pH tak utworzonej mieszaniny wynosi od 6 do 10, po czym tę mieszaninę, pozostającą w układzie przepływowym, poddaje się działaniu

promieniowania mikrofalowego o mocy od 100 do 600 W przez czas od 60 do 120 s, a następnie otrzymaną zawieszynę zawierającą nanocząstki metalu ochładza się.

Korzystnie, w mieszaninie poddawanej promieniowaniu mikrofalowemu, 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.

W przypadku otrzymywania zawiesziny nanocząstek metalu, sposobem według wynalazku, przewiduje się przeprowadzenie następujących przykładowych etapów procesu: (1) podawanie do reaktora mikrofalowego za pomocą pomp, z zadaniem natężeniem przepływu, pierwszego strumienia wodnego roztworu prekursora jonów metalu oraz drugiego strumienia wodnego roztworu substancji redukująco-stabilizującej, a następnie w trakcie mieszania pierwszego strumienia z drugim strumieniem lub po ich wymieszaniu wprowadza się do reaktora trzeci strumień wodnego roztworu wodorotlenku sodu, (2) przepływ tak utworzonej mieszaniny przez reaktor mikrofalowy, wewnątrz którego w polu promieniowania mikrofalowego prowadzi się redukcję chemiczną jonów metalu, (3) odbieranie u wylotu reaktora i studzenie zawiesziny zawierającej nanocząstki metalu jako gotowego produktu.

W wyniku zastosowania energii mikrofalowej możliwe jest prowadzenie procesu ciągłego o krótkim czasie przebywania mieszaniny w reaktorze. Możliwość regulacji warunków prowadzenia procesu, np. mocy promieniowania mikrofalowego, czasu przebywania mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego, pozwala na otrzymywanie nanocząstek o określonych rozmiarach. Wybór podanych wyżej związków o właściwościach redukująco-stabilizujących umożliwia ograniczenie stosowania dodatkowych reagentów w procesie.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład 1

Do reaktora mikrofalowego podawano strumień wodnego roztworu chlorku miedzi(II), o stężeniu $0,016 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,464 \text{ dm}^3/\text{h}$ i strumień wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu $0,0512 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,232 \text{ dm}^3/\text{h}$, a następnie po wymieszaniu strumienia roztworu soli miedzi ze strumieniem roztworu kwasu taninowego wprowadzano strumień wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $0,25 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,232 \text{ dm}^3/\text{h}$. pH mieszaniny wynosiło 10. Tak utworzoną mieszaninę poddano działaniu pola mikrofalowego w warunkach przepływowych. Moc mikrofal ustawiono na 300 W. Czas przebywania mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił 80 s. Otrzymaną zawieszynę ostudzono. Gotowa zawiesina nanocząstek miedzi, charakteryzowała się stężeniem końcowym nanocząstek równym $0,00787 \text{ mol/dm}^3$ (ok. 500 mg/dm^3) i zawierała kuliste cząstki o średnicy ok. 70 nm.

Przykład 2

Do reaktora mikrofalowego podawano strumień wodnego roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) o stężeniu $0,016 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,371 \text{ dm}^3/\text{h}$ i strumień wodnego roztworu kwasu galusowego o stężeniu $0,0576 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,185 \text{ dm}^3/\text{h}$, a następnie po wymieszaniu strumienia roztworu soli miedzi ze strumieniem roztworu kwasu galusowego wprowadzano wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu $0,25 \text{ mol/dm}^3$ z natężeniem przepływu roztworu $0,185 \text{ dm}^3/\text{h}$. pH mieszaniny wynosiło 9. Tak utworzoną mieszaninę poddano działaniu pola mikrofalowego w warunkach przepływowych. Moc mikrofal ustawiono na 300 W. Czas przebywania mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił 100 s. Otrzymaną zawieszynę ostudzono. Gotowa zawiesina nanocząstek miedzi, charakteryzowała się stężeniem końcowym nanocząstek równym $0,00787 \text{ mol/dm}^3$ (ok. 500 mg/dm^3) i zawierała kuliste cząstki o średnicy ok. 20 nm.

Przykład 3

Do reaktora mikrofalowego podawano strumień wodnego roztworu azotanu(V) srebra o stężeniu $0,0093 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,410 \text{ dm}^3/\text{h}$ i strumień wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu $0,0149 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,205 \text{ dm}^3/\text{h}$, a następnie po wymieszaniu strumienia roztworu soli srebra ze strumieniem roztworu kwasu taninowego wprowadzano wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu $0,20 \text{ mol/dm}^3$ z natężeniem przepływu roztworu $0,205 \text{ dm}^3/\text{h}$. pH mieszaniny wynosiło 8. Tak utworzoną mieszaninę poddano działaniu pola mikrofalowego w warunkach przepływowych. Moc mikrofal ustawiono na 180 W. Czas przebywania mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił 90 s. Otrzymaną zawieszynę ostudzono. Gotowa zawiesina nanocząstek srebra, charakteryzowała się stężeniem końcowym nanocząstek równym $0,00479 \text{ mol/dm}^3$ (ok. 500 mg/dm^3) i zawierała kuliste cząstki o średnicy ok. 15 nm.

Przykład 4

Do reaktora mikrofalowego podawano strumień wodnego roztworu octanu srebra o stężeniu $0,00186 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,616 \text{ dm}^3/\text{h}$ i strumień wodnego roztworu kwasu ciągowego o stężeniu $0,00186 \text{ mol/dm}^3$, z natężeniem przepływu roztworu $0,308 \text{ dm}^3/\text{h}$, a następnie po wymieszaniu strumienia roztworu soli srebra ze strumieniem roztworu kwasu elagowego wprowadzano wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu $0,20 \text{ mol/dm}^3$ z natężeniem przepływu roztworu $0,308 \text{ dm}^3/\text{h}$. pH mieszaniny wynosiło 10. Tak utworzoną mieszaninę poddano działaniu pola mikrofalowego w warunkach przepływowych. Moc mikrofal ustawiono na 100 W. Czas przebywania mieszaniny w polu promieniowania mikrofalowego wynosił 60 s. Otrzymaną zawiesinę ostudzono. Gotowa zawiesina nanocząstek srebra, charakteryzowała się stężeniem końcowym nanocząstek równym $0,000936 \text{ mg/dm}^3$ (ok. 100 mg/dm^3) i zawierała kuliste cząstki o średnicy ok. 30 nm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek srebra albo miedzi, w procesie ciągłym z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, **znamienny tym**, że w pierwszy strumień wodnego roztworu azotanu(V) srebra albo octanu srebra, będący źródłem jonów srebra, albo siarczynu(VI) miedzi (II) albo chlorku miedzi(II), będących źródłem jonów miedzi, o stężeniu od $0,5 \cdot 10^{-3}$ do $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, wprowadza się drugi strumień wodnego roztworu związku o właściwościach redukujących i stabilizujących, wybranego spośród kwasu galusowego albo kwasu elagowego albo kwasu taninowego albo kwasu szikimowego albo kwasu kawowego albo kwasu wanilinowego albo kwasu kumarynowego albo kwasu ferulowego, o stężeniu od 0,001 do $0,250 \text{ mol/dm}^3$, a następnie w trakcie mieszania lub po zmieszaniu pierwszego strumienia z drugim strumieniem, wprowadza się trzeci strumień wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu od 0,1 do $0,5 \text{ mol/dm}^3$, przy czym stosunek natężenia przepływu pierwszego strumienia roztworu jonów metalu, do natężenia przepływu drugiego strumienia roztworu związku o właściwościach redukująco-stabilizujących wynosi od 1 : 0,1 do 1 : 8, a stosunek natężenia przepływu pierwszego strumienia roztworu jonów metalu, do natężenia przepływu trzeciego strumienia roztworu wodorotlenku sodu wynosi od 1 : 0,1 do 1 : 8, zaś pH tak utworzonej mieszaniny wynosi od 6 do 10, po czym tę mieszaninę, pozostającą w układzie przepływowym, poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego o mocy od 100 do 600 W przez czas od 60 do 120 s, a następnie otrzymaną zawiesinę zawierającą nanocząstki metalu ochładza się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w mieszaninie poddawanej promieniowaniu mikrofalowemu, 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.