

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233755**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **407008**

(51) Int.Cl.
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(22) Data zgłoszenia: **30.01.2014**

(54) **Sposób otrzymywania materiału kompozytowego i jego zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
03.08.2015 BUP 16/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.11.2019 WUP 11/19

(73) Uprawniony z patentu:
**INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ POLSKIEJ
AKADEMII NAUK, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
JAN PACZESNY, Żary, PL
KATARZYNA WYBRAŃSKA, Kraków, PL
**JOANNA NIEDZIÓŁKA-JÖNSSON,
Warszawa, PL**
MONIKA WADOWSKA, Płock, PL
ROBERT HOŁYST, Warszawa, PL
MARCIN FIJAŁKOWSKI, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Joanna Dargiewicz

PL 233755 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania materiału kompozytowego i jego zastosowanie. Tak otrzymany materiał zyskuje nowe właściwości, wykorzystywane zwłaszcza w elektronice i elektrochemii, przykładowo materiał ten może być wykorzystany do budowy termistora o wysokim oporze elektrycznym.

Najwięcej osiągnięć, z dziedziny nanotechnologii przypada na ostatnie dwie dekady. Tworzenie nowych nanomateriałów ma ogromny wpływ na rozwój szerokiej gamy dyscyplin, w tym katalizy, informatyki, elektroniki czy medycyny. Nanomateriały zostały zastosowane w wielu produktach, począwszy od modyfikowanych tkanin przez leki przeciwnowotworowe, po niezwykle czułe narzędzia bioanalityczne. Rosnące w ostatnich latach zainteresowanie nanotechnologią ma na celu zrewolucjonizowanie, między innymi, badań biomedycznych, praktyki klinicznej oraz szybko rozwijającego się przemysłu elektronicznego (Introduction to nanotechnology; Henrik Bruus, MIC-Department of Micro and Nano- technology, Technical University of Denmark, Lyngby, 2004).

Nanocząstki to indywidualne, często kuliste, których przynajmniej jeden z wymiarów nie przekracza 100 nm. Zbudowane są z kilku do nawet kilkunastu tysięcy atomów. Ich właściwości, a więc również potencjalne zastosowania, zasadniczo odbiegają od tych wykazywanych przez te same substancje w formie mniej rozdrobnionej. Nanocząstki z reguły pokrywane są warstwą stabilizującą, której zadaniem jest zapobieganie niekontrolowanej agregacji i tworzeniu struktur o dużej objętości (agregatów). Zjawisko takie spowodowane jest wysoką energią powierzchniową nanocząstek. Najczęściej do stabilizacji wykorzystywane są cząsteczki organiczne np. alkanotiole.

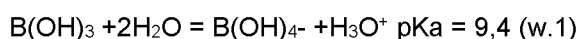
Nisko wymiarowe nanomateriały charakteryzują się lepszymi i/lub innymi właściwościami optycznymi (Chemical Communications; Chae, W. S.; Lee, S. W.; Im, S. J.; Moon, S. W.; Zin, W. C.; Lee, J. K.; Kim, Y. R.; Royal Society of Chemistry (Great Britain); Royal Society of Chemistry; 2004; 2554), magnetycznymi (Nano Letters; Zhou, P.; Xue, D.; Luo, H.; Chen, X.; American Chemical Society; 2002; 845), elektronowymi (Journal of the American Chemical Society; Becerril, H. A.; Stoltenberg, R. M.; Wheeler, D. R.; Davis, R. C.; Harb, J. N.; Woolley, A.; American Chemical Society; 2005; 2828), katalitycznymi (Chemical Communications; Zhan, S.; Chen, D.; Jiao, X.; Song, Y.; Royal Society of Chemistry; 2007; 2043)) niż ta sama substancja w postaci mniej rozdrobnionej oraz trójwymiarowej. Wynika to z efektów kwantowych, które obserwowane są w skali nano (ograniczenia elektronowe (a) Physics Today; Petroff, P. M.; Lorke, A.; Imamoglu, A.; American Physical Society; 2001; 46) Advanced Materials; Empedocles, S. A.; Neuhauser, R.; Shimizu, K.; Bawendi, M. G.; Wiley-VCH; 1999; 1243, c) Science; Julien, F. H.; Alexandrou, A.; American Association for the Advancement of Science; 1998; 1429, d) Science; McEuen, P. L.; American Association for the Advancement of Science; 1997; 1729.), optyczne efekty bliskiego pola (a) Advanced Materials, Alkaisi, M. M.; Blaikie, R. J.; McNab, S. J.; Wiley-VCH 2001; 877, b) Physics World; Lewis, A.; 2001; 25, c) The Journal of Physical Chemistry B; Jiang, J.; Bosnick, K.; Maillard, M.; Brus, L.; American Chemical Society; 2003; 9964, d) Science; Levene, M. J.; Korlach, J.; Turner, S. W.; Foquet, M.; Craighead, H. G.; Webb, W. W.; American Association for the Advancement of Science; 2003; 682), sprzężenie kwantowe (a) Nature Materials; Bao, J.; Bragas, A. V.; Furdyna, J. K.; Merlin, R.; Nature Publishing Group 2003; 175, b) Applied Physics Letters; Cleland, A. N.; Aldridge, J. S.; Driscoll, D. C.; Gossard, A. C.; American Institute of Physics; 2002; 1699, c) Nature; Leuenberger, M. N.; Loss, D.; Nature Publishing Group; 2001; 789 d) Science; Bayer, M.; Hawrylak, P.; Hinzer, K.; Fafard, S.; Korkusinski, M.; Wasilewski, Z. R.; Stern, O.; Forchel, A.; American Association for the Advancement of Science; 2001; 451), tunelowanie (a) Physical Review B: Condensed Matter; Wang, W.; Lee, T.; Reed, M. A.; The American Physical Society; 2003; 035416/1., b) IBM Journal of Research and Development; Binnig, G.; Rohrer, H.; 2000; 279, c) Science; Strosio, J. A.; Eigler, D. M.; American Association for the Advancement of Science; 1991; 1319) i transport balistyczny (a) Journal of Applied Physics; Torchynska, T. V.; American Institute of Physics; 2002, 92, 4019 b) Nature; Yanson, A. I.; Bollinger, G. R.; Van Den Brom, H. E.; Agrait, N.; Van Ruitenbeek, J. M.; Nature Publishing Group; 1998; 783)). W studniach kwantowych silnie ograniczono ruch nośników ładunków (najczęściej elektronów) w jednym kierunku przestrzennym (struktury 2D). Rozwój technologii wytwarzania struktur półprzewodnikowych pozwolił następnie uzyskać ze studni kwantowej tzw. druty kwantowe, w których swoboda ruchu nośników ładunku została zredukowana do jednego wymiaru (1D). Całkowitą kwantyzację ruchu elektronów we wszystkich trzech kierunkach uzyskano przez zamknięcie ich w kwazi-zerowymiarowej kropce kwantowej. Srivastava i Kotov zidentyfikowali jedno i dwuwymiarowe sieci nanocząstek jako jedne z nanostruktur o największym po-

tencjale aplikacyjnym (Soft Matter; Srivastava S, Kotov N. A.; Royal Society of Chemistry; 2009; 1146–1156). Obszerna praca przeglądowa o jednowymiarowych nanostrukturach i ich wykorzystaniu została opublikowana przez Xia i współpracowników (Advanced Materials; Xia B. Y., Yang P., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y., Kim F., Yan H.; Wiley-VCH; 2003; 353). W 1986 r. grupa Reed'a jako pierwsza opisała kwadratową kropkę kwantową o boku długości 250 nm, otrzymaną metodami litograficznymi (Journal of Vacuum Science and Technology; M. A. Reed, R.T. Bate, K. Bradshaw, W. M. Duncan, W.M. Frensley, J. W. Lee, H.D. Smith; American Vacuum Society; 1986; 358). Do przygotowania niskowymiarowych nanoukładów bardzo często wykorzystuje się szablony (kopolimery blokowe (a) Nature; Lopes, W. A.; Jaeger, H. M.; Nature Publishing Group; 2001; 735, b) Langmuir; Minelli, C.; Hinderling, C.; Heinzelmann, H.; Pugin, R.; Liley, M.; American Chemical Society; 2005; 7080, c) Advanced Materials; Shenhar, R.; Jeoung, E.; Srivastava, S.; Norsten, T. B.; Rotello, V. M.; Wiley-VCH; 2005; 2206, d) Journal of the American Chemical Society; van Herrikhuyzen, J.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Meskers, S. C. J.; Schenning, A. P. H. J.; American Chemical Society; 2006; 686, e) Angewandte Chemie International Edition; van Herrikhuyzen, J.; George, S. J.; Vos, M. R. J.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Ajayaghosh, A.; Meskers, S. C. J.; Schenning, A. P. H. J.; Wiley-VCH; 2007; 1825), DNA (a) Nature; Braun, E.; Eichen, Y.; Sivan, U.; Ben-Yoseph, G.; Nature Publishing Group; 1998; 775, b) Advanced Materials; Jiang, L.; Zhang, H.; Zhuang, J.; Yang, B.; Yang, W.; Li, T.; Sun, C.; V. M.; Wiley-VCH; 2005; 2066, c) Nano Letters; Deng, Z.; Mao, C.; American Chemical Society; 2003, 1545), peptydy (Angewandte Chemie International Edition; Patolsky, F.; Weizmann, Y.; Lioubashevski, O.; Willner, I.; Wiley-VCH; 2002; 2323), nanorurki (a) Langmuir; Chen, S.; American Chemical Society; 2001; 2878, b) Journal of Colloid and Interface Science; Guo, Z.; Zhang, Y.; Huang, L.; Wang, M.; Wang, J.; Sun, J.; Xu, L.; Gu, N.; Elsevier; 200; 518, c) Langmuir; Krichevski, O.; Markovich, G.; American Chemical Society; 2007; 1496, d) Journal of Physical Chemistry B; Zhang, Y. X.; Zeng, H. C.; American Chemical Society; 2006; 16812)). Jeszcze bardziej atrakcyjne jest wykorzystanie w tym celu materiałów odnawialnych (a) Angewandte Chemie International Edition; D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn; Wiley-VCH; 2005; 3358. b) Progress in Polymer Science; J. Schurz; Elsevier; 1999; 481). Cel przedstawiony przez Departament Energii USA (U.S. Department of Energy (DOE)) opisany w dokumencie pt. „The Technology Road Map” zakłada, że w roku 2020 aż 10% składników wykorzystywanych w chemii materiałowej będzie pochodzenia roślinnego (Journal of Polymers and the Environment; A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal; Springer; 2002; 19).

W niniejszym zgłoszeniu wynalazku nanocząstki stabilizowane są jonami nieorganicznymi. Ugandy stabilizujące powstały w wyniku reakcji zachodzących podczas ich syntezy. W literaturze ten rodzaj nanocząstek określa się jako „gołe”, gdyż nie zawierają organicznego liganda stabilizującego, którym zwykle pokrywane są nanocząstki metaliczne. Zmieniając lub modyfikując ligandy otaczające metaliczny lub półprzewodnikowy rdzeń można w znacznym stopniu wpływać na ich właściwości. Prezentowany wynalazek dotyczy metody otrzymywania jedno i dwuwymiarowych nanokompozytów, w której wykorzystuje się bawełnę, jako źródło włókien celulozowych. Pokazano także, że otrzymany nową metodą materiał może zostać wykorzystany w elektrochemii i elektronice.

Nanocząstki metaliczne wykorzystywane w metodzie według wynalazku otrzymuje się w wyniku redukcji soli odpowiedniego metalu borowodorkiem. Powstające w wyniku tej reakcji związki boru i tlenu (oksoborany), które stabilizują powierzchnię nanocząstek biorą udział w tworzeniu nanokompozytu.

Płaska struktura cząsteczek kwasu borowego umożliwia tworzenie prawie heksagonalnej struktury podobnej do grafenu (odległość między warstwami wynosi 3,18 Å) utrzymywanej na zasadzie wiązań wodorowych. Rozpuszczony w wodzie kwas borowy zachowuje się jak kwas Lewisa. W roztworze kwasu borowego możliwe jest współistnienie różnych typów anionów i polianionów, które składają się z jednostek podstawowych BO_3 i BO_4 . Liczba grup BO_3 i BO_4 zależy od pH. W roztworach o stężeniu boru poniżej 0,025 M istnieje stan równowagowy, który można zapisać wzorem (w.1.). Wynika z niego, że równomolowa ilość $\text{B}(\text{OH})_4^-$ oraz $\text{B}(\text{OH})_3$ współistnieje w roztworze o pH = 9,4. W niższym pH przeważają płaskie grupy BO_3 w wyższym tetraedryczne grupy BO_4 .



W roztworach o wyższym stężeniu równowaga tworzy się pomiędzy niezjonizowaną formą kwasu $\text{B}(\text{OH})_3$, a polinuklearnymi kompleksami $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$; $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$; $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$; $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ i $\text{B}(\text{OH})_4^-$

Dodatek jonów H^+ lub OH^- może prowadzić do kondensacji i utworzenia polioksanionów. Proces ten wiąże się z delokalizacją ładunku i ze zmniejszeniem formalnego ładunku, co z kolei wpływa

na wzrost właściwości hydrofobowych. Różnica między kondensacją w środowisku kwaśnym, a kondensacją w środowisku zasadowym polega na morfologii powstałych w tym procesie polianionów. W środowisku kwaśnym jest tendencja do tworzenia płaskich sieci, które następnie układają się warstwowo, natomiast w środowisku zasadowym kondensacja prowadzi do powstania amorficznych sieci. Dodatkowo wiadomo, że obecność wolnych dużych dwuwartościowych kationów powoduje stabilizację struktur poliboranowych (Contemporary Boron Chemistry; Matthew Davidson, Royal Society of Chemistry (Great Britain); Royal Society of Chemistry, 2000–538).

Znany jest również fakt, że jony oksoboranowe mogą tworzyć silne kompleksy z grupami OH, np. w celulozie, czy polialkoholach („Recent advances in methods of isolating and purifying hemicelluloses” B Lindberg; Trakemiska avdelningen, Svenska Traforskninginstitutet, Stockholm O, Sverige).

W niniejszym opisie zaprezentowano przykład, w którym otrzymywane nanocząstki złota stabilizowane są związkami boru z tlenem (jonami oksoboranowymi). W wyniku kontrolowanej kondensacji tych ligandów powstaje nanokompozyt, który używany jest do modyfikacji włókien celulozowych.

Celuloza to naturalny polisacharyd składający się z jednostek glukopiranozy połączonych wiązaniem 1,4 glikozydowym. Jest głównym składnikiem ścian komórkowych roślin, w których pełni funkcję podporową. Oczyszczone, wybielone i odtłuszczone włoski nasion różnych gatunków bawełny (np. wata kosmetyczna) to prawie czysta celuloza („Naturalne Związki Organiczne” Aleksander Kołodziejczyk, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004, ISBN 83-01-14316-9; „Materiały medyczne”, Anna Cedro-Niwińska, Renata Jachowicz).

Obszerny przegląd literatury oraz zgłoszeń patentowych dotyczących nanokompozytów w połączeniu z celulozą zawarto w poprzednich zgłoszeniach patentowych PCT/EP2013/075709, P-406393 oraz P-404257. Porównując wcześniejsze metody otrzymywania tego rodzaju nanokompozytów z metodą wykorzystaną w niniejszym wynalazku stwierdzono, że są one bardziej skomplikowane i mniej wydajne. Łączenie nanocząstek z celulozą wiąże się z wcześniejszą modyfikacją ligandów na nanocząstce lub modyfikacją chemiczną samej celulozy, a późniejsze łączenie obu komponentów zwykle opiera się na oddziaływaniach elektrostatycznych, a nie trwałym połączeniu kowalencyjnym. Ponadto proces ten wiąże się ze stratą nanocząstek, które nie zaadsorbowały do powierzchni. Dodatkowo ilość nanocząstek, która może być zaadsorbowana na powierzchni w sposób według wynalazku jest największa w porównaniu z innymi opisanymi metodami.

Celuloza jest jednym z najpowszechniej występujących materiałów organicznych na ziemi. Dotychczas prowadzono badania materiałów otrzymanych w wyniku modyfikacji celulozy Ag (a) Carbohydrate Polymers; W.K. Son et al.; Elsevier; 2006; 430–434; b) Polymers for Advanced Technologies; W.-L. Chou, D.-G. Yu and M.-C. Yang; Wiley-VCH; 2005; 600–607; c) Food Research International; A. Fernández et al.; Elsevier; 2009; 1105–1112; d) Cellulose; M. Shateri Khalil-Abad, M. Esmail Yazdanshenas, M. Reza Nateghi; Springer; 2009; 1147–1157), Au, Cu (Advanced Functional Materials; A. Baumannii; Wiley-VCH; 2011, 2506–2514), CdS (Journal of Physical Chemistry C; Dingning Ke, Shilin Liu, Ke Dai, Jinping Zhou, Lina Zhang, Tianyou Peng; American Chemical Society; 2009; 16021–16026), ZnO (Journal of Applied Polymer Science; Shuhai Ye, Dong Zhang, Haiqing Liu, Jinping Zhou; John Wiley & Sons; 2011; 1757–1764) oraz sprawdzano możliwość ich wykorzystania w przemyśle spożywczym i w zastosowaniach biomedycznych. Zhang i współpracownicy opracowali metodę otrzymywania nowego materiału, w której wykorzystuje się włókna celulozowe jako szablony. Po modyfikacji powierzchni tego szablonu nanocząstkami jest on usuwany poprzez rozтворzenie celulozy w wodnym roztworze sody kaustycznej i związku podobnego do mocznika albo poprzez kalcynację.

Dotychczas opisano otrzymane w ten sposób nanomateriały o włóknistej morfologii z Fe₂O₃ (Journal of Materials Chemistry; Sudeshna Chaudharia, Madhavi Srinivasan; Royal Society of Chemistry; 2012, 23049), TiO₂ (ACS Applied Materials & Interfaces; Jian Zeng, Ran Li, Shilin Liu, Lina Zhang; American Chemical Society; 2011; 2074–2079) i NH₄V₄O₁₀ (Chemical Engineering Journal; Hayder A. Abbood, Hong Peng, Xianhui Gao, Bien Tan, Kaixun Huang; Elsevier; 2012; 245–254).

W opisanej metodzie według wynalazku otrzymano i zbadano nowe nanomateriały powstałe w wyniku osadzenia nanokompozytu z nanocząstek złota i oksoboranów na powierzchni włókien celulozowych (spełniających rolę szablonu) oraz późniejszym usunięciu celulozy.

Znane jest zastosowanie związków boru do tworzenia powłok ognioodpornych. Już w roku 1974 w patencie US3790562(A) autorzy opisali wykorzystanie alkoksyboru do modyfikacji celulozy w celu zapewnienia jej odporności na ogień. W 1976 użyto prostszych oraz tańszych boranów do produkcji ognioodpornych wypełniaczy. W patencie US6025027(A) autorzy pokazują wykorzystanie boranów do produkcji materiałów izolujących bazujących na celulozie.

Celem niniejszego wynalazku jest zaproponowanie sposobu tworzenia kompozytowego materiału poprzez osadzanie nanocząstek metalicznych, zwłaszcza złota, srebra, miedzi, niklu, kobaltu lub mieszaniny tych nanocząstek, i oksoboranów na powierzchniach hydrofilowych (szczególnie zawierających grupy -OH i -COOH) szablonu, oraz usuwanie rzeczonoego szablonu w kolejnym etapie w procesie kalcynacji lub gwałtownego spalania.

Kolejnym celem wynalazku jest zaproponowanie zastosowań nowego materiału nanokompozytowego w elektrochemii oraz elektronice. Przewodnictwo elektryczne materiału uzyskiwane jest dopiero w wyniku drugiego etapu procesu przygotowania materiału, tj. po usunięciu szablonu. Dalszym celem jest wskazanie zastosowań rzeczonoego materiału w elektrochemii do produkcji elektrod oraz zademonstrowanie działającego urządzenia, które można wykorzystać w elektronice (termistor).

Zgodnie z obecnym wynalazkiem, materiał kompozytowy, charakteryzuje się tym, że przewodzi prąd elektryczny i jest materiałem termoczułym.

A zatem, przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania materiału kompozytowego, poprzez modyfikację powierzchni hydrofilowej biopolimeru, drogą osadzania nanokompozytu z nanocząstek metalicznych zwłaszcza złota, srebra, miedzi, niklu, kobaltu lub ich mieszanin oraz z oksoboranów, którego struktura jest szablonem dla finalnego produktu kompozytowego, charakteryzujący się tym, że obejmuje ponadto usuwanie tego szablonu z tak otrzymanego produktu nanokompozytowego drogą kalcynacji prowadzonej w temperaturze w zakresie od 300 do 1000°C i w czasie do 3 godzin, albo gwałtownego spalania w sposób pirolityczny tj. bez kontroli czasu oraz temperatury wypalania, a jedynie poprzez spalanie w otwartym płomieniu, z uzyskaniem materiału kompozytowego zachowującego strukturę szablonu z pustymi w środku włóknami nanokompozytowymi; przy czym jako szablony hydrofilowy stosuje się jest biopolimer.

Korzystnie, nanocząstki metaliczne otrzymuje się drogą redukcji soli odpowiedniego metalu borowodorkiem z uzyskaniem jonów oksoboranowych stabilizujących powierzchnię nanocząstek podczas tworzenia nanokompozytu.

Korzystnie, stosuje się szablony hydrofilowy, który korzystnie posiada na swojej powierzchni grupy -OH lub -COOH, a najkorzystniej jest to celuloza oraz jej pochodne.

Korzystnie, proces kalcynacji prowadzi się w temperaturze w zakresie od 300 do 1000°C, najkorzystniej w 500°C.

Korzystnie, proces kalcynacji prowadzi się w czasie korzystnie od 5 min do 3 godzin, a najkorzystniej 30 min w $T=500^{\circ}\text{C}$.

Wynalazek dotyczy także zastosowania materiału kompozytowego wytworzonego powyższym sposobem w elektrochemii oraz w elektronice, zwłaszcza do produkcji elektrod, w układach elektrycznych i elektronicznych, np. termistorach.

W szczególności sposób według wynalazku prowadzi się w 2 etapowej procedurze. W pierwszym etapie modyfikuje się powierzchnię wybranego obiektu, którego struktura jest wzorcem (szablonem) dla produktu finalnego. Wybrana powierzchnia powinna być hydrofilowa, czyli powinna zawierać grupy, takie jak -OH lub -COOH. Kontrolowana polimeryzacja oksoboranów w obecności nanocząstek metalicznych i wspomnianego obiektu fizycznego, którego powierzchnia ma być zmodyfikowana, skutkuje wytworzeniem materiału nanokompozytowego zawierającego nanocząstki metaliczne i polioksoborany. Pierwszy etap modyfikacji powierzchni został opisany w zgłoszeniach patentowych PCT/EP2013/075709, P-406393 oraz P-404257. W drugim etapie z otrzymanego produktu w etapie pierwszym usuwa się wzorzec (szablon). Tak otrzymany materiał zyskuje nowe właściwości. W drugim etapie opisany produkt poddaje się kalcynacji, czyli działaniu wysokiej temperatury, lub gwałtownemu spalaniu w celu usunięcia wzorca (szablonu). Tak otrzymany materiał zyskuje nowe właściwości. Materiał według wynalazku przewodzi prąd elektryczny oraz jest aktywny.

Korzystne przykłady wykonania wynalazku

Wynalazek zostanie teraz bliżej przedstawiony w następujących przykładach wykonania, z odniesieniem do załączonego rysunku, na którym:

Fig. 1 – przedstawia zdjęcia SEM dla zmodyfikowanej (niewysyczonej) waty przed spaleniem.

Fig. 2 – przedstawia zdjęcia SEM dla zmodyfikowanej (niewysyczonej) waty po spaleniu.

Fig. 3 – przedstawia zdjęcia SEM dla zmodyfikowanej (wysyczonej) waty po spaleniu.

Fig. 4 – przedstawia zdjęcia SEM dla próbek waty modyfikowanej wypalanej w piecu w temperaturach: 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C w czasie 30 minut.

Fig. 5 – przedstawia zdjęcia SEM dla próbek waty modyfikowanej wypalanej w piecu.

Zależność od czasu.

Fig. 6 przedstawia zdjęcie A – całego płatka kosmetycznego, B – rozrywanie płatka na dwie połowy, C – połówka płatka z wewnętrznej strony, D – zewnętrznej strony płatka.

Fig. 7 przedstawia schemat przedstawiający budowę elektrody stosowanej w eksperymentach.

Fig. 8 przedstawia woltamperogramy uzyskane dla trzech próbek: całego płatka, połowy płatka kosmetycznego i waty w roztworze 0,1 mM 1,1'-dimetylo ferrocenu w 0,1 M KClO_4 .

Fig. 9 przedstawia woltamperogramy uzyskane dla trzech próbek: całego płatka, połowy płatka kosmetycznego i waty w roztworze 0,1 mM heksacyjanożelazianku(III) potasu w 0,1 M KClO_4 .

Fig. 10 przedstawia woltamperogramy uzyskane dla trzech próbek: całego płatka, połowy płatka kosmetycznego i waty w $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$.

Fig. 11 przedstawia woltamperogramy uzyskane dla trzech próbek: całego płatka, połowy płatka kosmetycznego i waty wysyconej we wszystkich trzech próbnikach-porównanie.

Fig. 12 przedstawia woltamperogramy uzyskane dla waty zmodyfikowanej przed spaleniem; waty wysyconej i wypalanej, waty niewysyconej i wypalanej.

Fig. 13 przedstawia woltamperogramy uzyskane dla dwóch stron połowy płatka kosmetycznego.

Fig. 14 przedstawia woltamperogramy uzyskane dla próbek wypalanych w piecu. Zależność od temperatury.

Fig. 15 przedstawia woltamperogramy uzyskane dla próbek wypalanych w piecu. Zależność od czasu.

Fig. 16 przedstawia schemat budowy oraz zależność oporu elektrycznego od temperatury termistora, do którego przygotowania wykorzystano materiał według wynalazku. Punkty reprezentują dane eksperymentalne, czerwona przerywana linia przedstawia fit z wykorzystaniem funkcji eksponencjalnej.

Materiały i sprzęt

Podczas eksperymentów wykorzystywane były rozpuszczalniki wysokiej czystości dostarczone przez firmę Chempur (Polska). Pozostałe niezbędne, dostępne komercyjnie odczynniki dostarczyła firma Sigma-Aldrich (St. Louis, MI, USA). Użyto bawełny w postaci komercyjnie dostępnej waty kosmetyczno – higienicznej (Toruńskie Zakłady Materiałów Opatrunkowych, Polska).

Przykład 1

ETAP 1 – modyfikacja powierzchni

Metoda syntezy nanocząstek oraz sposób modyfikacji powierzchni zostały opisane w zgłoszeniach patentowych PCT/EP2013/075709, P-406393 oraz P-404257. Nanocząstki wykorzystywane w metodzie według wynalazku otrzymuje się w wyniku redukcji związku odpowiedniego metalu (w tym przypadku złota – kwas chlorozłotowy HAuCl_4) borowodorkiem (tutaj borowodorkiem sodu NaBH_4). Powstające w wyniku tej reakcji aniony oksoboranowe stabilizują powierzchnię nanocząstek. Wspomniane nanocząstki metalu obejmują nanocząstki jednego lub więcej spośród następujących metali: złoto, srebro, miedź, nikiel, kobalt, platyna, a korzystnie złoto lub srebro. Następnie prowadzi się polimeryzację/kondensację oksoboranów przez indukcję zmiany wartości pH, dodając kwasu lub zasady, albo dodanie soli metali dwuwartościowych lub trójwartościowych, zwłaszcza soli Mg, Ca, Cu, Fe, Cr, Au, Hg lub Pb. W wyniku kondensacji oksoboranów otrzymuje się nanokompozyty z nanocząstek metalicznych i polioksoboranów. Nanokompozyt adsorbuje się na powierzchni modyfikowanego materiału zgodnie z dwoma mechanizmami zależnie od natury powierzchni. Silne powinowactwo oksoboranów do grup polarnych (np. grup $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) powoduje, że grupy te biorą de facto udział w procesie kondensacji, a nanokompozyt związany jest z powierzchnią wiązaniami kowalencyjnymi. Jeżeli na powierzchni nie ma odpowiednich grup wtedy oddziaływanie opiera się na balansie hydrofobowo – hydrofilowym, który zmienia się w wyniku delokalizacji ładunków podczas kondensacji.

W zaprezentowanych korzystnych przykładach nanocząstki złota (AuNP) otrzymano metodą Martina. Do 5 ml wody dodano 50 μl 50 mM roztworu $\text{AuCl}_4^-/\text{HCl}$ (roztworu soli kwasu złotawego z równomolowym dodatkiem HCl). Roztwór wodny $\text{AuCl}_4^-/\text{HCl}$ wortexowano, a po chwili wstrzyknięto do niego 150 μl świeżo przygotowanego 50 mM roztworu $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ (roztwór borowodorku sodu z równomolowym dodatkiem NaOH). Całość wortexowano jeszcze przez 1 min.

Do odważonej ilości waty kosmetycznej (0,036 g) dodawano 4 ml roztworu koloidalnego nanocząstek złota. Próbkę umieszczono na wytrząsarce ustawionej na szybkość obrotów 400 obr/min. Całość zakwaszono przez dodatek 60 μl 0,5 M HCl. Całkowitą adsorpcję nanocząstek z roztworu o pH=2 do 1 g waty kosmetycznej można osiągnąć dla maksymalnej objętości 167 ml roztworu nanocząstek o stężeniu $3,05 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Oczyszczanie otrzymanego materiału polegało na wielokrotnym (co najmniej 3 krotnym) odwirowaniu (5 min, 5000 rpm) i zdekantowaniu roztworu znad zmodyfikowanego materiału i wymianie supernatanta na czystą wodę dejonizowaną (10 ml).

W metodzie według wynalazku wykorzystywane są nanocząstki stabilizowane jonami nieorganicznymi. Są to tak zwane nanocząstki „gołe”, gdyż nie zawierają stabilizującego liganda organicznego. Metoda ta opiera się na kontrolowanej polimeryzacji oksoboranów, których źródłem jest użyty do redukcji borowoderek, w obecności nanocząstek metalicznych i modyfikowanej powierzchni. W rezultacie otrzymujemy nanokompozytowy materiał, zawierający nanocząstki metaliczne i polioksoborany osadzone na powierzchni hydrofilowej.

T a b e l a 1

Przygotowanie składników do otrzymania nanocząstek złota (proporcje na 10 ml wody dejonizowanej)

Prekursor AuCl ₄ ⁻ /HCl	NaBH ₄ /NaOH
Odważono/odmierzone:	Odważono/odmierzone:
AuCl ₄ ·3H ₂ O : 0,1013 g	NaBH ₄ : 0,0013 g
H ₂ O _{dejon.} : 4,75 ml	1M NaOH : 34,5 μl
1M HCl : 0,258 ml	H ₂ O _{dejon.} : 0,635 ml

Do czystego naczynia wiano 10 ml H₂O dejon., a następnie dodano 100 μl wodnego roztworu AuCl₄⁻/HCl. Rozpoczęto mieszanie przy użyciu wytrząsarki (wortexu). W czasie mieszania dodano jednorazowo 300 μl (3x więcej niż prekursora Au) wodnego roztworu NaBH₄/NaOH i mieszano jeszcze przez 60 sek.

Do każdego 4 ml tak przygotowanego roztworu Au, NPs dodano 0,036 g waty kosmetycznej. Następnie naczynie z watą i roztworem umieszczono na wytrząsarce i dodano 608 μl 0,5 M HCl. Całość wytrząsano 30 min (400 obr/min). Po tym czasie wylano roztwór z nad zmodyfikowanej waty i przepłukano ją kilkakrotnie (3 razy, porcjami po 10 ml) wodą dejonizowaną. Po syntezie roztwór z nad zmodyfikowanej waty jest bezbarwny, a wata ma kolor czerwono-fioletowy co świadczy o tym że wszystkie nanocząstki z roztworu zaadsorbowały na powierzchni waty. Nanocząstki nie przechodzą też do wody w trakcie płukania (kolor waty się nie zmienia, ani woda się nie zabarwia), co dowodzi, że połączenie nanokompozytu Au:oksoborany z powierzchnią waty jest trwałe. Otrzymany materiał suszono w eksykatorze pod próżnią. W opisie wynalazku, materiał przygotowany według powyższej procedury oznaczony jest jako „wata niewysycona”. Druga iteracja opisanego powyżej procesu prowadzi do uzyskania „waty wysyconej”. Roztwór nie stracił zabarwienia jak poprzednio, tylko pozostał delikatnie fioletowy (nadmiar nanocząstek). W trakcie badań ustalono, że do maksymalnego wysycenia 0,036 g waty nanokompozytem należy użyć 6 ml roztworu nanocząstek przygotowanych według wcześniej opisanego procedury („wata wysycona”).

ETAP 2 – Usuwanie szablону

Drugi etap przygotowania materiału polegał na usunięciu celulozy, tak by nanokompozyt zachował strukturę szablónu. Sama celuloza ulega całkowitemu rozkładowi w procesie spalania lub wypalania w piecu z wytworzeniem jedynie pary wodnej oraz dwutlenku węgla. W przypadku zmodyfikowanej bawełny, warstwa nanocząstek kowalencyjnie związanych z powierzchnią włókien, zapobiegała całkowitemu spopieleniu materiału. Dlatego możliwe jest zachowanie kształtu szablónu i otrzymanie pustych w środku włókien nanokompozytowych. Po usunięciu włókna celulozowego otrzymano długie struktury puste w środku. Takie układy charakteryzują się bardzo rozwiniętą powierzchnią. Nanokompozyt zbudowany jest przede wszystkim ze złota, węgla oraz boru. Proces usuwania celulozy prowadzono na dwa sposoby.

- poprzez gwałtowne spalanie

Proces ten polegał na podpaleniu materiału otwartym płomieniem. Na Fig. 1 zaprezentowano zdjęcia SEM materiału przed, a na Fig. 2 (wata niewysycona) i Fig. 3 (wata wysycona) po spalaniu. Po modyfikacji na powierzchni celulozy widoczne są pojedyncze nanocząstki złota pokrywające włókno. Nanocząstki ułożone są blisko siebie jednak widać między nimi puste przestrzenie, niepokrytego włókna.

- poprzez wypalanie w piecu

Wykonano serię eksperymentów polegających na wypaleniu włókien w piecu. Zbadano zależność otrzymanej struktury od [1] temperatury wypalania oraz [2] od czasu.

[1] Wykonano analizę próbek po wygrzewaniu przez 30 minut w pięciu różnych temperaturach od 350°C aż do 550°C (analizując próbki co 50°C). Morfologię tak otrzymanego materiału zaprezentowano na Fig. 4. Na zdjęciach wyraźnie widać zmianę struktury materiału wraz ze wzrostem temperatury. W najwyższej temperaturze zaobserwowane zostało stapianie złota.

[2] Wykonano porównanie materiałów otrzymanych w jednej temperaturze 500°C, ale w różnych czasach: 30 min, 1 h, 2 h, 3 h. Zdjęcia SEM uzyskanych materiałów pokazano na Fig. 5. Wraz z długością czasu trwania wypalania, obserwuje się coraz większe zniekształcenie nanocząstek. Powyżej 2 godzin zaczyna być obserwowane coraz większe stapianie złota.

Modyfikacja płatka kosmetycznego

Kolejnym krokiem jaki został podjęty, było zmodyfikowanie płatka kosmetycznego oraz jednej tylko połowy takiego płatka (Fig. 6). Płatek kosmetyczny składa się z dwóch zespolonych, sprasowanych powierzchni włóknistych. Powierzchnie włóknistą tworzą splątane mikrowłókna. Pomiedzy dwoma powierzchniami zespolonymi, ułożonymi do siebie równolegle, znajdują się mikrowłókna upakowane w luźny sposób, zapewniające lepsze pochłanianie płynów.

Modyfikację płatka przeprowadzono w identyczny sposób jak w procedurze wysycenia waty. Zastosowano identyczne proporcje składników.

Przykład 2

Wykorzystanie materiału kompozytowego w elektrochemii

W celu sprawdzenia elektroaktywności materiału, zostały przygotowane elektrody. Na czyste ITO (tlenek indu domieszkowany tlenkiem cyny) została naklejona taśma węglowa, następnie taśma uszczelniająca z wyciętym otworem o średnicy 2 mm, aby ograniczyć powierzchnię, a także dostęp roztworu do ITO. Na odkrytą taśmę węglową została nałożona próbka materiału, tak aby dokładnie pokryła przeznaczoną do tego celu powierzchnię. Taśma miedziana zapewniła kontakt elektryczny i umożliwiła przyłożenie potencjału. Na Fig. 7. Pokazano schemat budowy elektrody. Ponieważ otrzymany materiał jest porowaty, przed eksperymentem należy zanurzyć elektrodę w izopropanolu w celu usunięcia powietrza z przestrzeni między włóknami, a także z samych włókien. Uzyskany materiał zapewnia bardzo rozwiniętą powierzchnię, dzięki której więcej próbniaka może jednocześnie ulegać reakcjom redoks. Elektroda wykazuje stabilność w czasie.

Gwałtowne spalanie jako ETAP 2 przygotowania materiału

Dla zmodyfikowanej waty kosmetycznej (niewysyczonej i wysyczonej), całego płatka kosmetycznego, a także połowy płatka kosmetycznego przeprowadzono szereg eksperymentów z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej dla trzech próbników redox:

- 1) obojętnego $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ [1,1'-dimetylo ferrocen] Fig. 8
- 2) ujemnego $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [heksacyjanożelazian(III) potasu] Fig. 9
- 3) dodatniego $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ [chlerek heksaaminorutenu(III)] Fig. 10

Otrzymane wyniki pokazują, że opisywany materiał wyraźnie poprawia wydajność procesu elektrodowego dla próbników redoks w porównaniu z odpowiedzią otrzymaną dla samej taśmy węglowej.

Nanocząstki stosowane do modyfikacji waty mają ładunek powierzchniowy ujemny. Dlatego w przypadku $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, który jest próbnikiem ujemnym, obserwowano spadek prądów dla wszystkich próbek w porównaniu z wynikami otrzymanymi dla $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (próbnik obojętny). Jest to skutek odpychania elektrostatycznego cząsteczek próbniaka przez powierzchnię materiału.

$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ jest próbnikiem dodatnim dlatego wraz z ujemnie naładowanymi nanocząstkami powinny się przyciągać. Potwierdzeniem tego faktu jest obserwowana na wykresach akumulacja próbniaka.

Na Fig. 11 przedstawiono porównanie dla wszystkich materiałów i wszystkich próbników, a także wyniki otrzymane dla samej taśmy węglowej bez próbki dla wszystkich próbników oraz dla elektrody z próbką, ale dla samego elektrolitu bez próbniaka.

Wyraźną różnicę można zaobserwować na wykresie przedstawiającym porównanie materiałów. Prądy dla całego płatka i waty są porównywalne, natomiast dla połowy płatka dużo mniejsze.

Przeprowadzono również eksperymenty mające na celu porównanie odpowiedzi elektrody w trzech wcześniej wymienionych próbnikach dla waty zmodyfikowanej, ale niespalonej, waty wysyczonej, spalonej oraz dla waty niewysyczonej, spalonej. Uzyskane wyniki pokazują, że najlepszą odpowiedź daje próbka otrzymana ze spalonej waty, wysyczonej nanocząstkami. Najmniejszy prąd otrzymano dla waty przed spalaniem. Dodatkowo, w tym przypadku, problematyczne było przygotowanie elektrody. Włókna nie chciały przykleić się do taśmy węglowej, odrywały się od niej w roztworze. Wata niewysyczona również daje dużo słabszą odpowiedź (Fig. 12).

Zaobserwowano, że połowa płatka kosmetycznego różni się z obu stron. Jedna strona jest zespolona i gładka, składa się z poprzepłatanych równolegle włókien. Druga strona jest najeżona wystającymi do góry pojedynczymi włóknami. Po spaleniu, płatek tworzy cieniutką „błonkę”, która zachowuje nadal układ włókien z przed spalenia. Przeprowadzono eksperymenty w celu sprawdzenia czy każda ze stron płatka będzie dawała różne wyniki.

Struktura po obu stronach płatka różni się i daje inne wyniki. Lepszą odpowiedzią charakteryzuje się gładka strona płatka. Druga strona składa się z wielu sterzących włókien, które odpowiadają jak zespół mikroelektrod (Fig. 13).

Wypalanie w piecu jako ETAP 2 przygotowania materiału

- Zależność od temperatury wypalania Fig. 14

Eksperymenty przeprowadzono dla $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$. Dla dwóch najniższych temperatur wyraźne jest przesunięcie pików dla reakcji redoks. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że w próbce są jeszcze pozostałości celulozy, nie całe włókno się wypaliło. Poza tym jest to potwierdzenie wyniku otrzymanego za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego i różnic struktury w próbkach otrzymanych w niższej temperaturze obserwowanych na zdjęciach. Najwyższy prąd otrzymano dla próbki wypalanej w 500°C . Dodatkowo widzimy, że ukształtował się jeszcze jeden pik z maksimum dla potencjału ok. 0,6 V. Jest to prawdopodobnie pik pochodzący od zanieczyszczenia, które dostało się do próbki w czasie procesu wypalania w piecu.

- Zależność od czasu wypalania Fig. 15

Dla dwóch dłuższych czasów wypalania (2 h i 3 h) obserwujemy przesunięcie pików dla reakcji utleniania i redukcji w stronę wyższych potencjałów. Prawdopodobnie spowodowane to jest zmianami w strukturze materiału spowodowanymi dłuższym działaniem wysokiej temperatury dla tych próbek. Obserwowany również jest pik pochodzący prawdopodobnie od zanieczyszczenia z pieca.

Przykład 3

Wykorzystanie materiału kompozytowego w elektronice – termistor

W trakcie badań zauważono, że przewodnictwo elektryczne uzyskanego materiału silnie zmienia się wraz ze zmianami temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury przewodnictwo rośnie, a opór elektryczny maleje. Zależność taka charakterystyczna jest dla materiałów półprzewodnikowych. Materiały, których przewodnictwo silnie i jednostajnie zależy od temperatury wykorzystuje się do budowy termistorów. Są to elementy układów elektrycznych i elektronicznych, których rezystancja zmienia się z temperaturą. Termistory wykorzystywane są jako czujniki temperatury, ograniczniki natężenia prądu (bezpieczniki elektroniczne), elementy kompensujące zmianę oporności innych elementów elektronicznych oraz elementy zapobiegające przed przegrzaniem układu (Principles and Methods of Temperature Measurement; McGee, Thomas; John Wiley & Sons (USA); 1988). Większość termistorów pracuje w zakresie od Ohmów do setek kilo Ohmów.

Na Fig. 16 widoczny jest schemat budowy prototypu termistora wykorzystującego materiał według wynalazku jako element termoczuły. Materiał (0.2 g) został umieszczony wewnątrz kapilary szklanej, do której z dwóch stron wprowadzono druty lub wyprowadzenia miedziane. Odległość między drutami wynosiła około 1 mm. Kontakt elektryczny zapewniał badany materiał. Kapilara została zatopiona na końcach. Dzięki temu druty miedziane pozostawały w stałym położeniu. Wykorzystano standardowy multimetr (mostek RLC CHY-24CS) do pomiaru oporności. Schemat budowy oraz zależność oporu od temperatury tak przygotowanego termistora pokazany jest na Fig. 16.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania materiału kompozytowego, poprzez modyfikację powierzchni hydrofilowej biopolimeru, drogą osadzania nanokompozytu z nanocząstek metalicznych zwłaszcza złota, srebra, miedzi, niklu, kobaltu lub ich mieszanin oraz z oksoboranów, którego struktura jest szablonem dla finalnego produktu kompozytowego, **znamienny tym**, że obejmuje ponadto usuwanie tego szablonu z tak otrzymanego produktu nanokompozytowego drogą kalcynacji prowadzonej w temperaturze w zakresie od 300 do 1000°C i w czasie do 3 godzin, albo gwałtownego spalania w sposób pirolityczny tj. bez kontroli czasu oraz temperatury wypalania, a jedynie poprzez spalanie w otwartym płomieniu, z uzyskaniem materiału kompozytowego zachowującego strukturę szablonu z pustymi w środku włóknami nanokompozytowymi; przy czym jako szablon hydrofilowy stosuje się jest biopolimer.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nanocząstki metaliczne otrzymuje się drogą redukcji soli odpowiedniego metalu borowodorkiem z uzyskaniem jonów oksoboranowych stabilizujących powierzchnię nanocząstek podczas tworzenia nanokompozytu.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się szablony hydrofilowy, który korzystnie posiada na swojej powierzchni grupy -OH lub -COOH, a najkorzystniej jest to celuloza oraz jej pochodne.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces kalcynacji prowadzi się w temperaturze w zakresie od 300 do 1000°C, najkorzystniej w 500°C.
5. Sposób według zastrz. 1 albo 4, **znamienny tym**, że proces kalcynacji prowadzi się w czasie korzystnie od 5 min do 3 godzin, a najkorzystniej 30 min w T=500°C.
6. Zastosowanie materiału kompozytowego wytworzonego sposobem według zastrz. 1, w elektrochemii oraz w elektronice, zwłaszcza do produkcji elektrod, w układach elektrycznych i elektronicznych, np. termistorach.

Rysunki

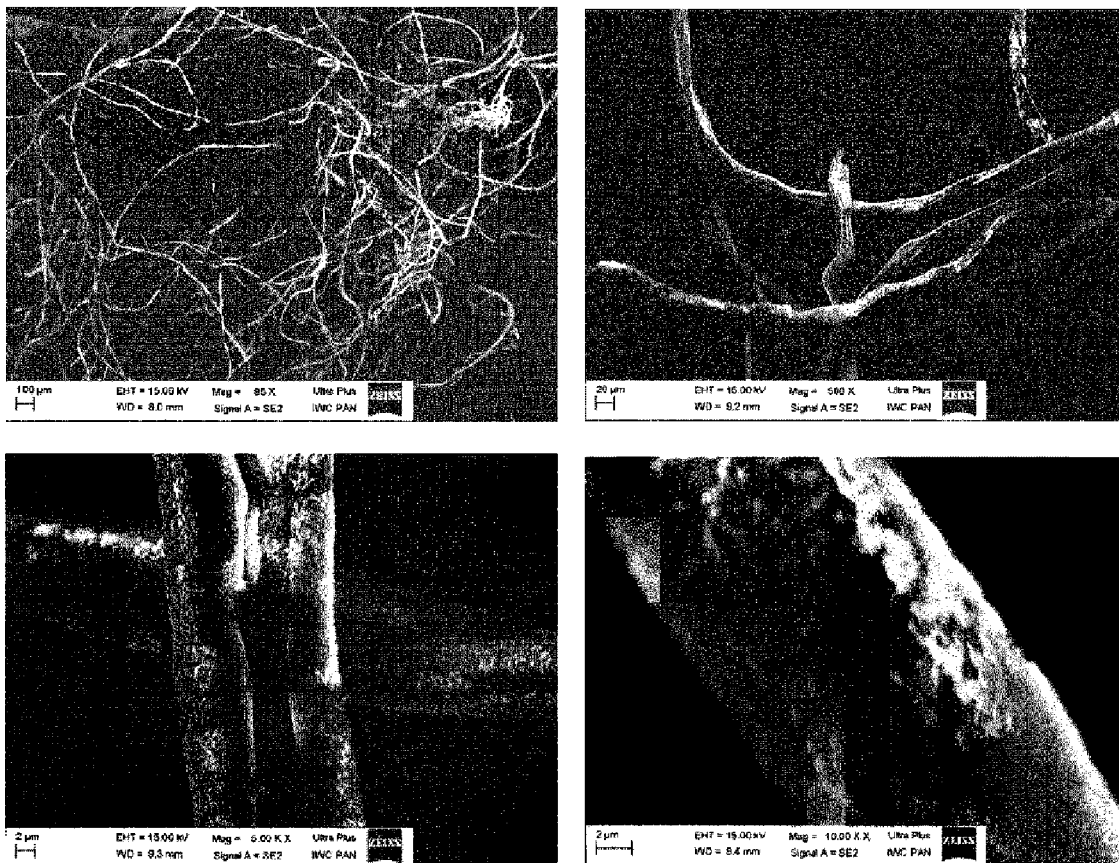


Fig. 1

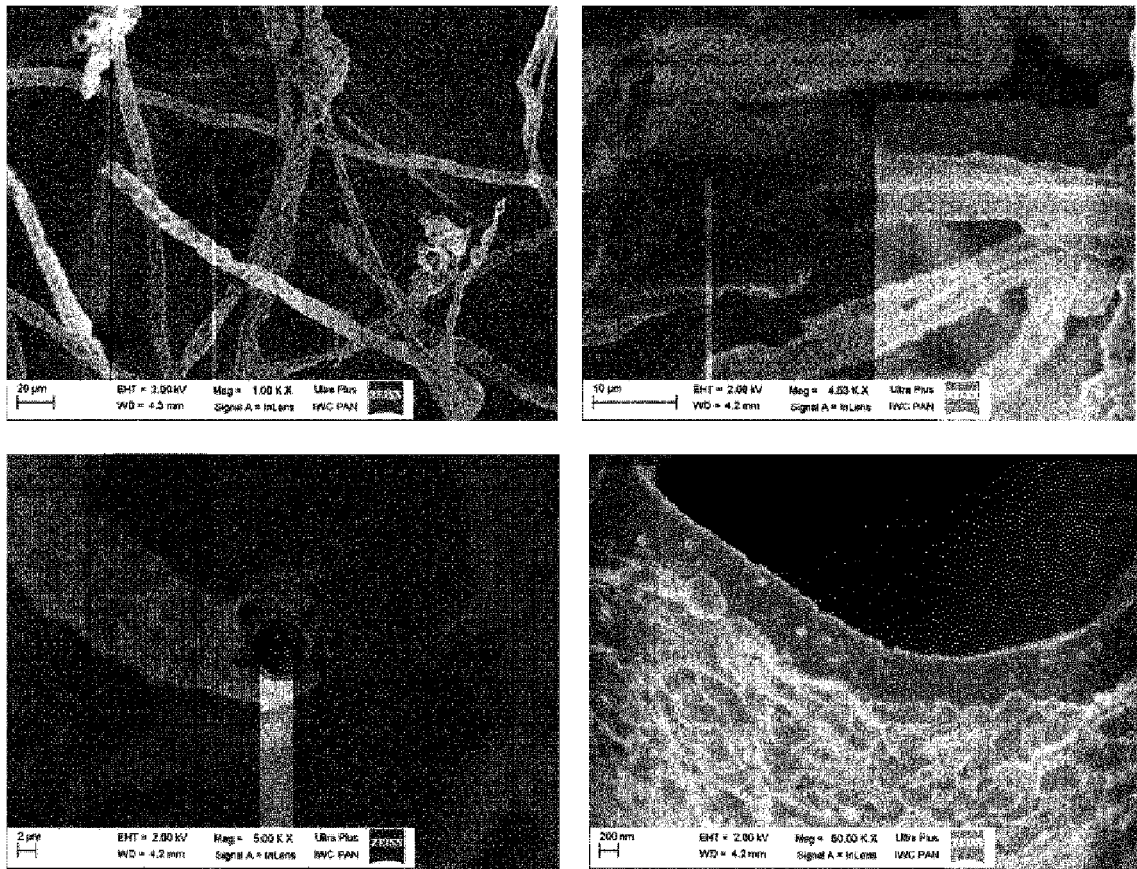


Fig. 2

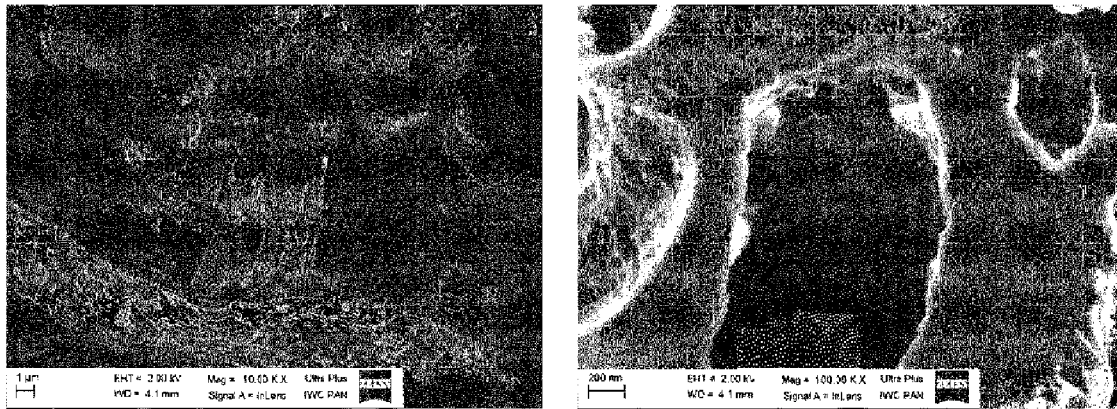


Fig. 3

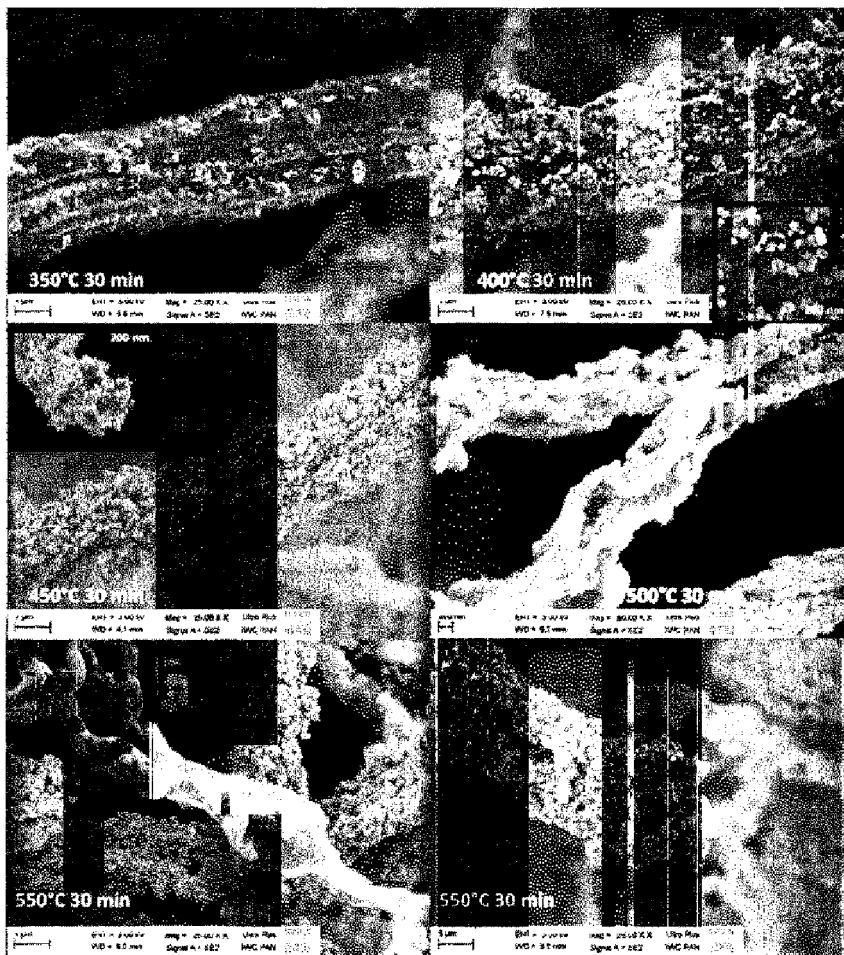


Fig. 4

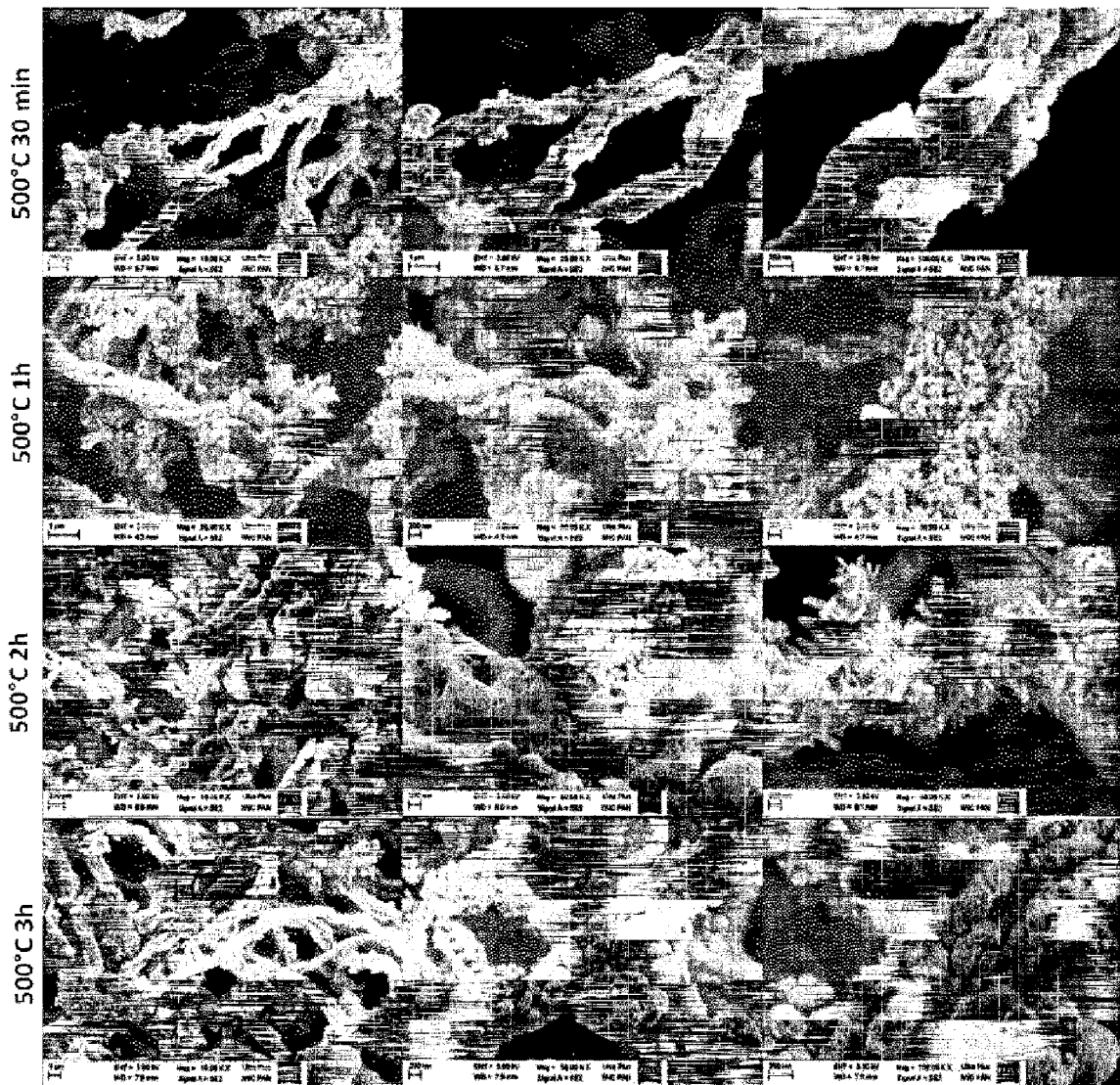


Fig. 5

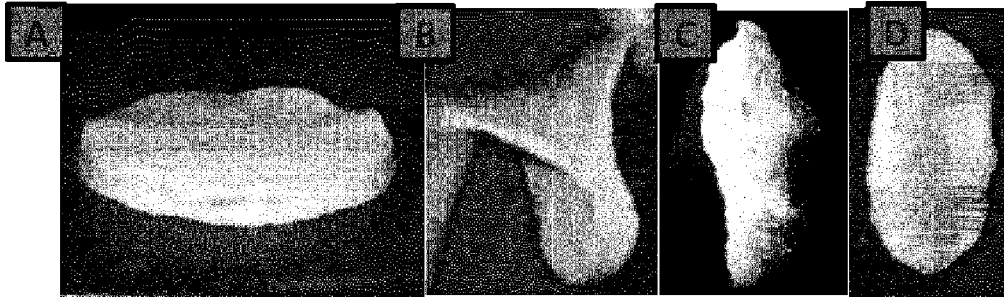


Fig. 6



Budowa elektrody

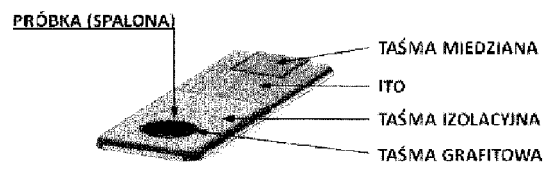


Fig. 7

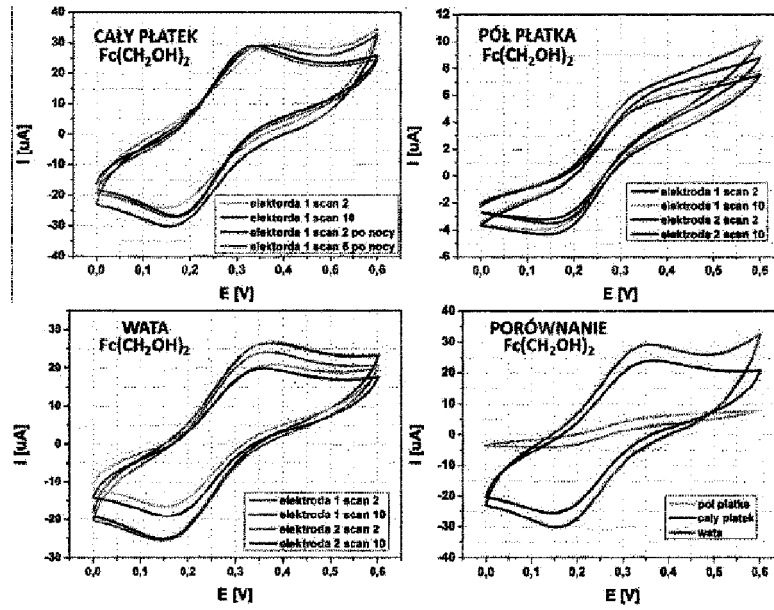


Fig. 8

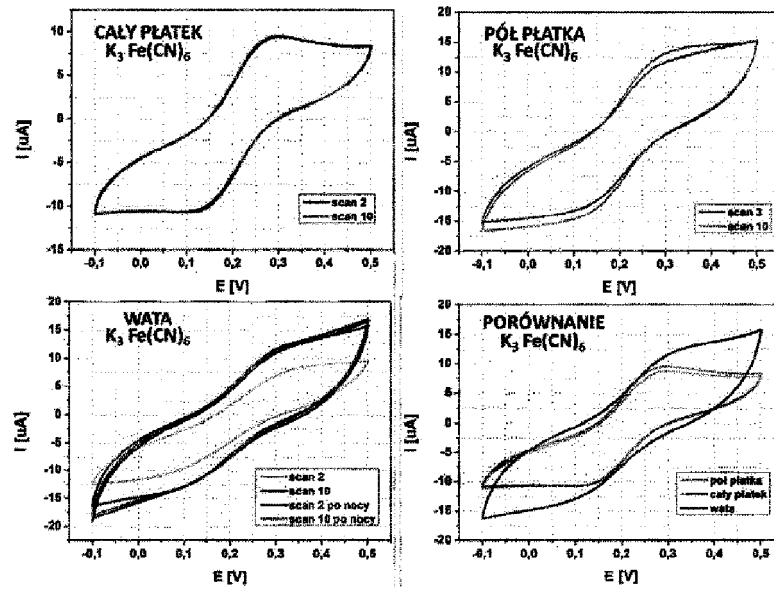


Fig. 9

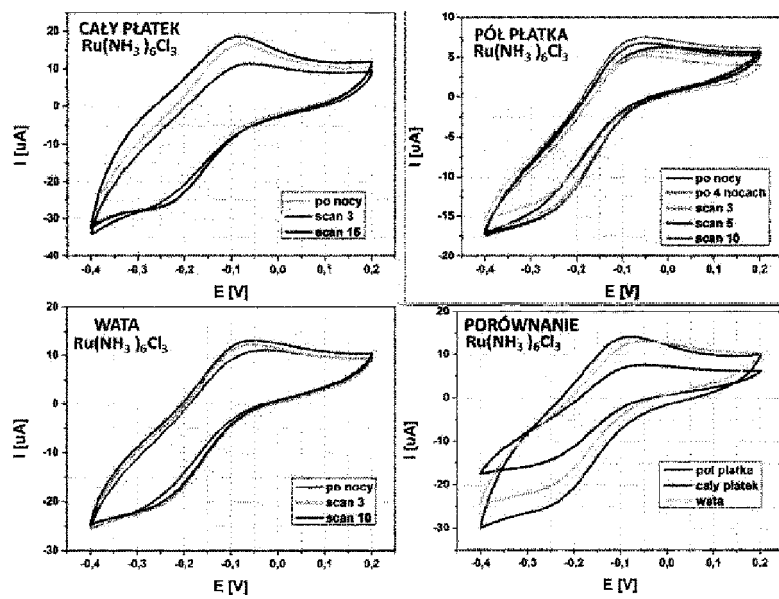


Fig. 10

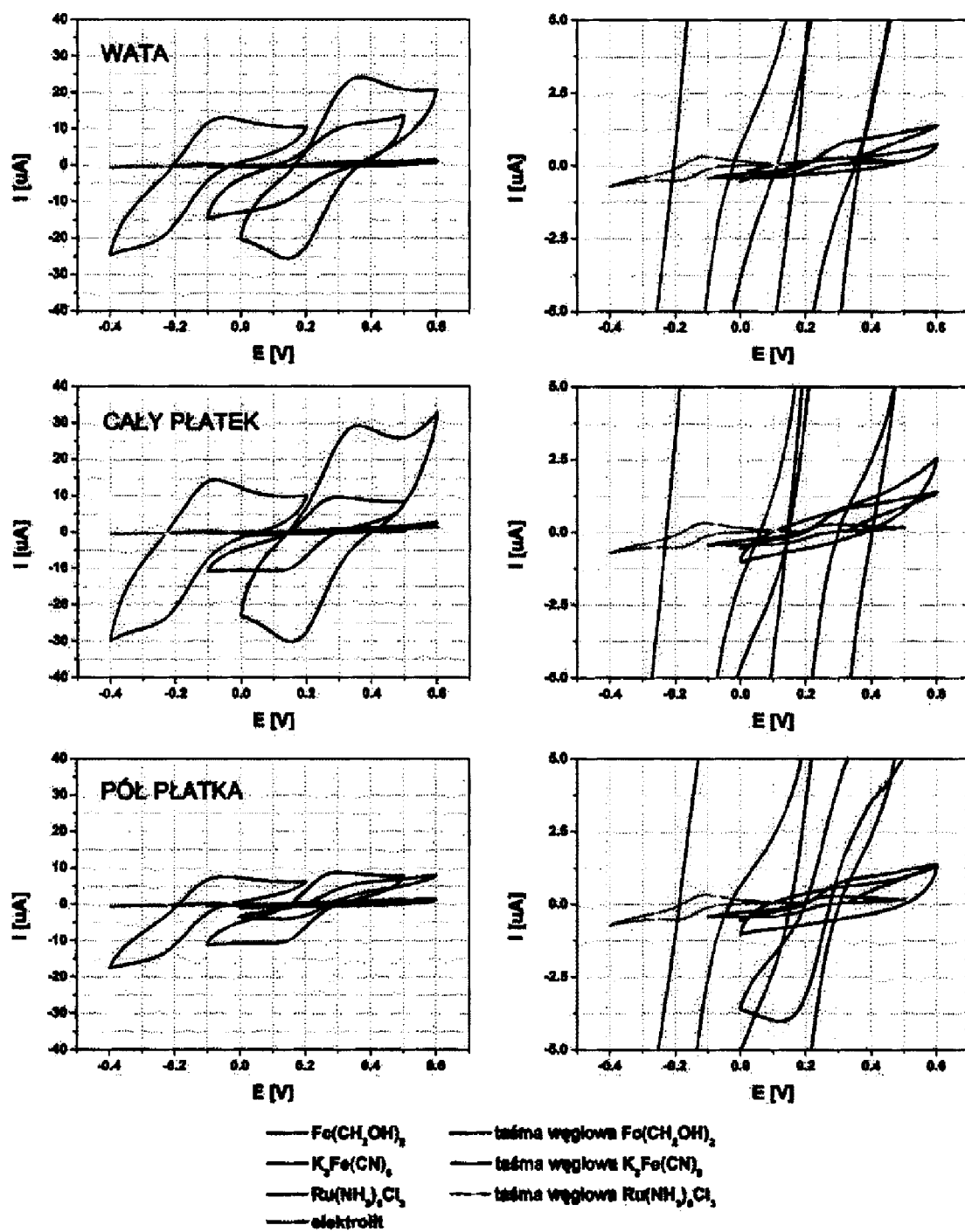


Fig. 11

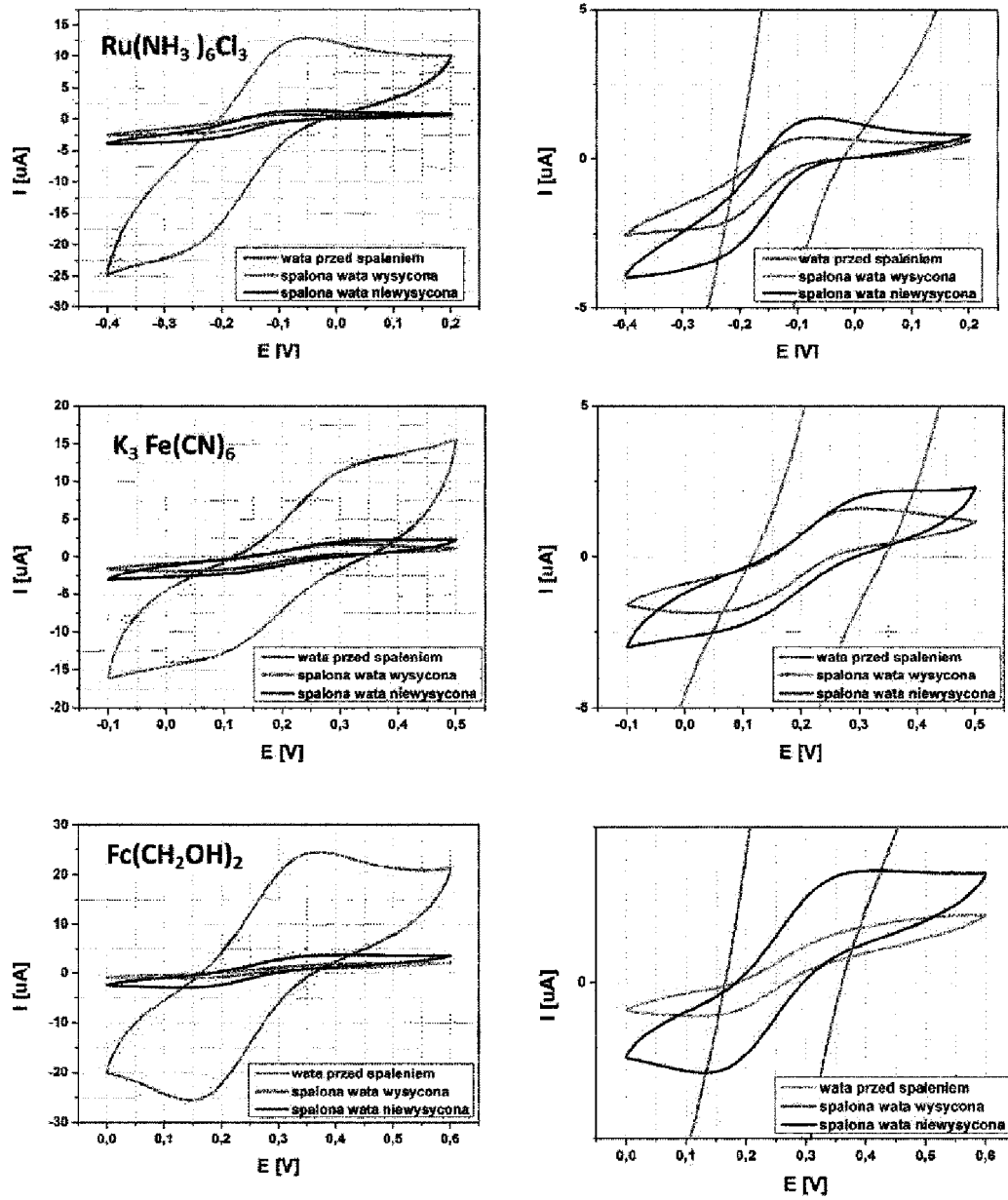


Fig. 12

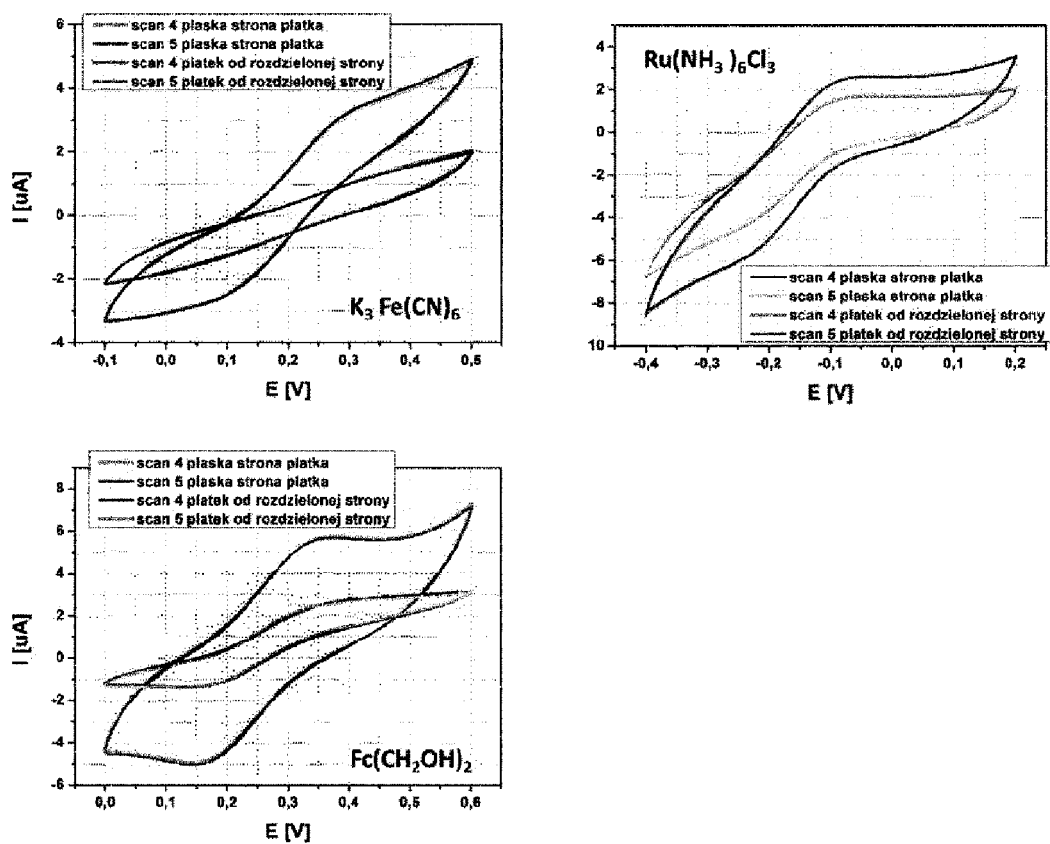


Fig. 13

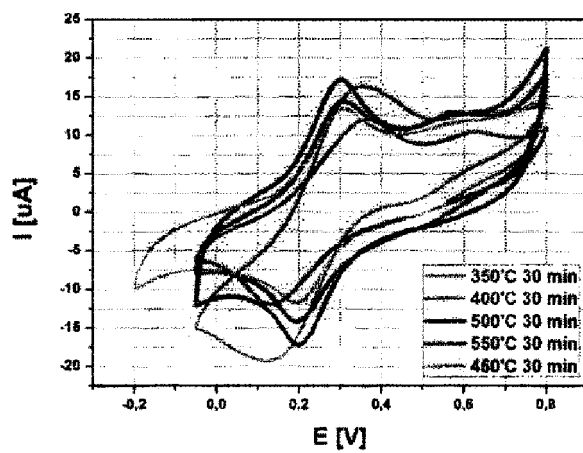


Fig. 14

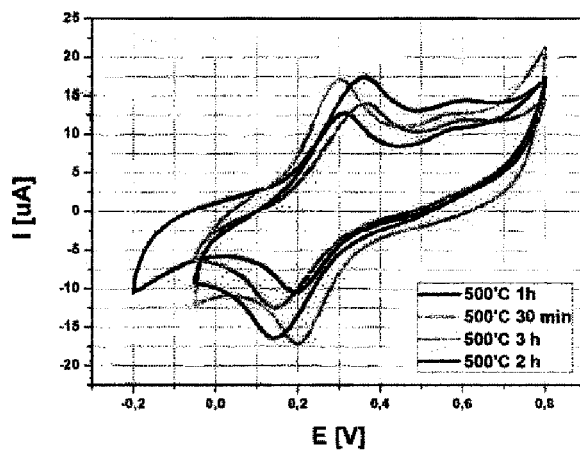


Fig. 15

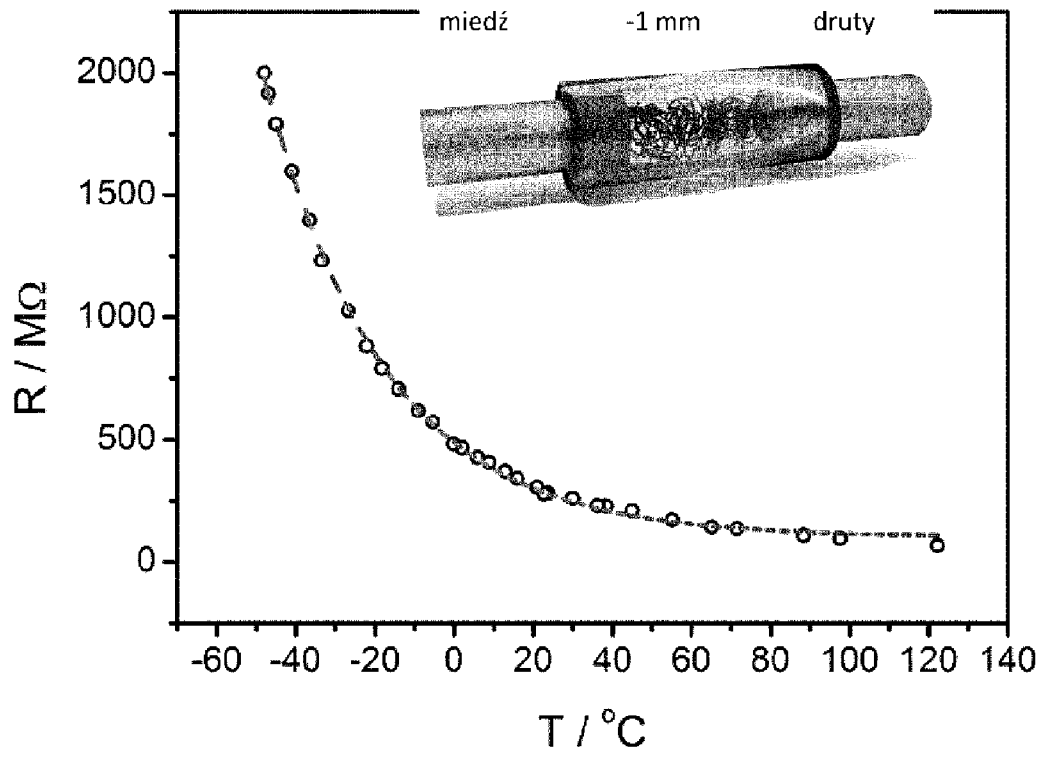


Fig. 16

