

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235907**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404875**

(22) Data zgłoszenia: **26.07.2013**

(51) Int.Cl.

B22F 9/24 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(54) **Sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek srebra, złota, miedzi, platyny lub niklu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.02.2015 BUP 03/15

(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:

**MARCIN BANACH, Pałacznica, PL
JOLANTA PULIT, Alwernia, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Krekora

PL 235907 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanocząsteczkowego srebra, złota, miedzi, platyny lub niklu.

Bakteriobójcze działanie metali znane jest od wieków. Już w czasach starożytnych medycyna orientalna czerpała z ich unikalnych właściwości. Na przykład złoto pełniło rolę naczyń na wodę, dzięki czemu pozostawała wolna od mikroorganizmów przez długi czas. Srebro i miedź stosowane były jako środki bójcze wobec mikroorganizmów zanim jeszcze zaczęto stosować antybiotyki. Ich działanie jest skuteczniejsze, gdyż mikroorganizmy nie nabywają na nie szybko odporności. Z tej przyczyny w ostatnich dziesięcioleciach powraca się do stosowania metali koloidalnych.

Znane jest na przykład z opisu patentowego WO2007140573 nanowłókno celulozowe z cząstkami nanosrebra. Autorzy podają, iż różnorodne materiały, w które wbudowane są nanocząstki srebra, charakteryzują się antymikrobiologicznymi właściwościami. Wynalazek znajduje zastosowanie w opatrywaniu ran. Obecność srebra nanostrukturalnego hamuje rozwój bakterii, wirusów i grzybów, dzięki czemu rozwój chorób wywoływanych mikroorganizmami zostaje ograniczony.

Znanych jest wiele sposobów otrzymywania nanomateriałów. Najczęściej bazuje się na metodach opierających się na procesie redukcji chemicznej. Autorzy zgłoszenia patentowego US20130008287 opisali proces pozyskiwania srebra nanocząsteczkowego przy użyciu azotanu (V) srebra jako źródła jonów srebra i poliwinylpirolidonu, który pełnił rolę czynnika stabilizującego. Tworzenie nanocząstek następowało wskutek ogrzewania mieszaniny reakcyjnej, w wyniku czego w temperaturze niższej niż temperatura wrzenia składników następowało formowanie się metalicznego srebra. Dzięki obecności cząsteczek polimeru rozrost aglomeratów był hamowany i zatrzymany na poziomie nanometrycznym. Rozmiar uzyskanych nanocząstek wynosił od 50 do 120 nm.

W opisie patentowym WO2011131008 autorzy opisują proces otrzymywania niklu nanocząsteczkowego. Pomimo braku konieczności używania czynników stabilizujących w postaci np. środków powierzchniowo czynnych metoda polega na zastosowaniu alkoholowych roztworów soli niklu i wodzianu hydrazyny jako substancji redukującej.

Ze zgłoszenia patentowego US2010251856 znany jest sposób otrzymywania nanocząstek metali i tlenku metalu przy zastosowaniu hydrolizowalnej galotaniny, takiej jak kwas garbnikowy, w celu redukcji związku będącego prekursorem metalu i działania jako stabilizator powstałych nanocząstek. Kontrolując stosunek molowy hydrolizowalnej galotaniny do prekursora metalu lub początkowego pH odczynników uzyskuje się kontrolę nad rozmiarem i polidispersyjnością powstałych nanocząstek. Kontrolując dodawanie prekursora metalu do roztworu hydrolizowalnej galotaniny uzyskuje się nanocząsteczki o średnicy od 1 nm do 40 nm, o niskiej polidispersyjności. Proces jest prowadzony w temperaturze pokojowej.

Niedoskonałością przytoczonych technologii jest konieczność użycia chemikaliów, których właściwości nie pozwalają na traktowanie tych metod jako przyjaznych dla środowiska. Istnieje ryzyko, iż w poliwinylpirolidonie obecne są nieprzereagowane mery winylpirolidonu, który jest substancją rakotwórczą kategorii 2 i działa toksycznie na organizmy wodne.

Stwierdzono, że możliwe jest otrzymanie nanocząstek srebra, złota, miedzi, platyny i niklu na drodze redukcji chemicznej z zastosowaniem kwasów szikimowego, taninowego, galusowego, salicylanu sodu lub winianu sodowo-potasowego jako substancji o właściwościach redukujących i stabilizujących.

Sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek srebra, złota, miedzi, platyny lub niklu według wynalazku charakteryzuje się tym, że wodny roztwór azotanu (V) srebra, kwasu tetrachlorozłotowego, dwuwodnego chlorku miedzi (II), pięciowodnego siarczanu miedzi (II), kwasu heksachloroplatynowego lub chlorku niklu (II) w stężeniu od 10 do 1000 mg/dm³ miesza się z wodnym roztworem związku posiadającego zarówno właściwości redukujące i stabilizujące wybranym z grupy obejmującej wodny roztwór kwasu szikimowego, kwasu taninowego, kwasu galusowego, salicylanu sodu lub winianu sodowo-potasowego, w ilości stanowiącej stosunek molowy tego związku do jonów metalu od 0,1:1 do 10:1, ustala się pH od 2 do 14, a następnie taką mieszaninę ogrzewa się do temperatury od 20°C do 200°C i utrzymuje w tej temperaturze od 1 minuty do 30 minut, przy czym proces prowadzi się w zamkniętym naczyniu w reaktorze ciśnieniowym pod ciśnieniem od 1 do 10 bar.

Sposób ten składa się z następujących etapów: (1) zmieszanie wodnego roztworu substancji redukująco-stabilizującej z wodnym roztworem źródła jonów metalu, (2) wyrównanie parametrów tak

otrzymanej mieszaniny do pożądanego wartości pH, (3) dalsze mieszanie układu w zadanej temperaturze przez określony czas.

Sposób polega na przeprowadzeniu reakcji redukcji, w której elektrony pochodzące z substancji redukujących są przekazywane jonom metali w celu przeprowadzenia ich na zerowy stopień utlenienia, czyli do postaci metalicznej. Źródłem jonów metali są głównie ich sole lub kwasy. Azotan (V) srebra stanowi źródło jonów srebra, złoto pochodzi z kwasu tetrachlorozłotowego, a dostarczycielem jonów miedzi jest dwuwodny chlorek miedzi (II) lub pięciowodny siarczan miedzi (II). Jony platyny pochodzą od kwasu heksachloroplatinowego, a źródłem jonów niklu jest chlorek niklu (II). Poprawny przebieg procesu powstawania nanocząstek metali gwarantuje dodatek substancji stabilizującej metaliczną formę metalu na poziomie nanometrycznym, tak aby rozrastające się aglomeraty zredukowanej postaci metali nie przekroczyły 100 nm w przynajmniej jednym z trzech wymiarów. W przeciwnym razie metaliczne zarodki po procesie koalescencji rozrastają się aglomerując i tworzą litą formę srebra, złota, miedzi, platyny lub niklu.

Rolę czynnika zarówno redukującego, jak i stabilizującego powstałe zawiesiny pełnią substancje należące do grupy polifenoli (tj. kwasy szikimowy, taninowy i galusowy) lub salicylan sodu lub winian sodowo-potasowy. Proces prowadzi się w temperaturze nieprzekraczającej temperatury wrzenia wody lub w temperaturze przekraczającej 100°C, ale z zastosowaniem reaktora ciśnieniowego, wskutek czego możliwa jest również kontrola ciśnienia układu reakcyjnego. Możliwość regulacji ciśnienia zapewnia dodatkowe warunki kontroli rozmiaru nanocząstek.

Kwasy: szikimowy, taninowy i galusowy należą do grupy polifenoli pochodzenia naturalnego, gdyż ich źródłem są owoce i warzywa. Ilość struktur fenolowych określa właściwości fizykochemiczne związków należących do tej grupy. Charakteryzuje je wysoka aktywność antyoksydacyjna, dzięki czemu mogą pełnić rolę substancji redukujących. Salicylan sodu znany jest w medycynie jako środek przeciwbólowy i przeciwgorączkowy. Dzięki swoim przeciwzapalnym właściwościom stosowany jest w farmakologii. Częsteczką salicylanu sodu zawiera w swojej strukturze grupę hydroksylową, która umożliwia redukcję jonów metali na zerowy stopień utlenienia. Podobnie obecność grup -OH w winianie sodowo-potasowym zapewnia warunki redukujące.

Zaletą wynalazku jest możliwość prowadzenia procesu otrzymywania nanometali bez konieczności wprowadzania dodatkowych substancji stabilizujących układ nanometryczny. Użycie wymienionych substancji zapewnia warunki kontroli rozmiaru nanocząstek. Ich struktura pozwala na rozmieszczenie ich cząsteczek na powierzchni formujących się nanocząstek, dzięki czemu łączenie się aglomeratów zostaje zahamowane.

Ponadto kwasy: szikimowy, taninowy i galusowy oraz salicylan sodu i winian sodowo-potasowy są substancjami o właściwościach niezagrażających środowisku naturalnemu, a ich akumulacja w biosferze nie niesie negatywnych dla niej skutków, dzięki czemu proponowaną technologię można zaliczyć do bezodpadowych.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

P r z y k ł a d 1

Do 180 cm³ wodnego roztworu azotanu (V) srebra o stężeniu 0,0052 mol/dm³ dodano mieszając 20 cm³ wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu 0,0093 mol/dm³ i następnie przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm³ ustalono pH mieszaniny 9. Mieszaninę znajdującą się w zamkniętym naczyniu ze stali nierdzewnej umieszczono w reaktorze ciśnieniowym. Mieszaninę ogrzewano mieszając do temperatury 180°C, otrzymując ciśnienie 3 bary i utrzymywano w niej przez 5 minut. Otrzymano zawiesinę nanosrebra w stężeniu 500 ppm o średnim rozmiarze cząstek 62 nm i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -29,3$ mV.

P r z y k ł a d 2

Do 180 cm³ wodnego roztworu azotanu (V) srebra o stężeniu 0,0052 mol/dm³ dodano mieszając 20 cm³ wodnego roztworu kwasu szikimowego o stężeniu 0,0464 mol/dm³ i następnie przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm³ ustalono pH mieszaniny 8. Mieszaninę znajdującą się w zamkniętym naczyniu ze stali nierdzewnej umieszczono w reaktorze ciśnieniowym. Mieszaninę ogrzewano mieszając do temperatury 150°C otrzymując ciśnienie 8 bar i utrzymywano w niej przez 10 minut. Otrzymano zawiesinę nanosrebra w stężeniu 500 ppm o średnim rozmiarze cząstek 103 nm i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -38,7$ mV.

P r z y k ł a d 3

Do 180 cm³ wodnego roztworu azotanu (V) srebra o stężeniu 0,0052 mol/dm³ dodano mieszając 20 cm³ wodnego roztworu salicylanu sodu o stężeniu 0,0927 mol/dm³ i następnie przy pomocy wodnego

roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm^3 ustalono pH mieszaniny 10. Mieszaninę znajdującą się w zamkniętym naczyniu ze stali nierdzewnej umieszczono w reaktorze ciśnieniowym. Mieszaninę ogrzewano mieszając do temperatury 120°C otrzymując ciśnienie 1 bar i utrzymywano w niej przez 10 minut. Otrzymano zawiesinę nanosrebra w stężeniu 500 ppm o średnim rozmiarze cząstek 104 nm i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -40,2 \text{ mV}$.

Przykład 4

Do 180 cm^3 wodnego roztworu azotanu (V) srebra o stężeniu $0,0010 \text{ mol/dm}^3$ dodano mieszając 20 cm^3 wodnego roztworu winianu sodowo-potasowego o stężeniu $0,0185 \text{ mol/dm}^3$ i następnie przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm^3 ustalono pH mieszaniny 10. Mieszaninę znajdującą się w zamkniętym naczyniu ze stali nierdzewnej umieszczono w reaktorze ciśnieniowym. Mieszaninę ogrzewano mieszając do temperatury 120°C otrzymując ciśnienie 1 bar i utrzymywano w niej przez 10 minut. Otrzymano zawiesinę nanosrebra w stężeniu 100 ppm o średnich rozmiarach cząstek 53 nm (90,3%) oraz 8 nm (9,1%) i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -16,9 \text{ mV}$.

Przykład 5

Do 180 cm^3 wodnego roztworu kwasu tetrachlorozłotowego o stężeniu $0,0028 \text{ mol/dm}^3$ dodano mieszając 20 cm^3 wodnego roztworu salicylanu sodu o stężeniu $0,0254 \text{ mol/dm}^3$ i następnie przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm^3 ustalono pH mieszaniny 10. Mieszaninę znajdującą się w zamkniętym naczyniu ze stali nierdzewnej umieszczono w laboratoryjnym reaktorze ciśnieniowym. Mieszaninę ogrzewano mieszając do temperatury 120°C otrzymując ciśnienie 1 bar i utrzymywano w niej przez 10 minut. Otrzymano zawiesinę złota w stężeniu 500 ppm o średnim rozmiarze cząstek 242 nm i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -29,1 \text{ mV}$.

Przykład 6

Do 180 cm^3 wodnego roztworu dwuwodnego chlorku miedzi (II) o stężeniu $0,0017 \text{ mol/dm}^3$ dodano mieszając 20 cm^3 wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu $0,0079 \text{ mol/dm}^3$ i następnie przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm^3 ustalono pH mieszaniny 7,5. Mieszaninę znajdującą się w zamkniętym naczyniu ze stali nierdzewnej umieszczono w laboratoryjnym reaktorze ciśnieniowym. Mieszaninę ogrzewano, mieszając do temperatury 150°C otrzymując ciśnienie 2 bary i utrzymywano w niej przez 10 minut. Otrzymano zawiesinę nanomiedzi w stężeniu 100 ppm o średnim rozmiarze cząstek 84 nm i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -33,7 \text{ mV}$.

Przykład 7

Do 180 cm^3 wodnego roztworu heksachloroplatynowego o stężeniu $0,0028 \text{ mol/dm}^3$ dodano mieszając 20 cm^3 wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu $0,0205 \text{ mol/dm}^3$ i następnie przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm^3 ustalono pH mieszaniny 9. Mieszaninę znajdującą się w zamkniętym naczyniu ze stali nierdzewnej umieszczono w laboratoryjnym reaktorze ciśnieniowym. Mieszaninę ogrzewano, mieszając do temperatury 150°C otrzymując ciśnienie 2 bary i utrzymywano w niej przez 10 minut. Otrzymano zawiesinę nanoplatyny w stężeniu 500 ppm o średnim rozmiarze cząstek 68 nm i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -0,32 \text{ mV}$.

Przykład 8

Do 180 cm^3 wodnego roztworu heksachloroplatynowego o stężeniu $0,0028 \text{ mol/dm}^3$ dodano mieszając 20 cm^3 wodnego roztworu kwasu galusowego o stężeniu $0,0308 \text{ mol/dm}^3$ i następnie przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm^3 ustalono pH mieszaniny 12. Mieszaninę znajdującą się w zamkniętym naczyniu ze stali nierdzewnej umieszczono w laboratoryjnym reaktorze ciśnieniowym. Mieszaninę ogrzewano, mieszając do temperatury 150°C otrzymując ciśnienie 2 bary i utrzymywano w niej przez 10 minut. Otrzymano zawiesinę nanoplatyny w stężeniu 500 ppm o średnim rozmiarze cząstek 34 nm i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -1,08 \text{ mV}$.

Przykład 9

Do 180 cm^3 wodnego roztworu sześciowodnego chlorku niklu (II) o stężeniu $0,009466 \text{ mol/dm}^3$ dodano mieszając 20 cm^3 wodnego roztworu kwasu galusowego o stężeniu $0,02556 \text{ mol/dm}^3$ i następnie przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm^3 ustalono pH mieszaniny 9. Mieszaninę znajdującą się w zamkniętym naczyniu ze stali nierdzewnej umieszczono w laboratoryjnym reaktorze ciśnieniowym. Mieszaninę ogrzewano, mieszając do temperatury 120°C otrzymując ciśnienie 1 bar i utrzymywano w niej przez 10 minut. Otrzymano zawiesinę nanoniklu w stężeniu 500 ppm o średnim rozmiarze nanocząstek 39 nm i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -6,66 \text{ mV}$.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek srebra, złota, miedzi, platyny lub niklu, **znamienny tym**, że wodny roztwór azotanu (V) srebra, kwasu tetrachlorozłotowego, dwuwodnego chlorku miedzi (II), pięciowodnego siarczanu miedzi (II), kwasu heksachloroplatynowego lub chlorku niklu (II) w stężeniu od 10 do 1000 mg/dm³ miesza się z wodnym roztworem związku posiadającego zarówno właściwości redukujące i stabilizujące wybranym z grupy obejmującej wodny roztwór kwasu szikimowego, kwasu taninowego, kwasu galusowego, salicylanu sodu lub winianu sodowo-potasowego, w ilości stanowiącej stosunek molowy tego związku do jonów metalu od 0,1:1 do 10:1, ustala się pH od 2 do 14, a następnie taką mieszaninę ogrzewa się do temperatury od 20°C do 200°C i utrzymuje w tej temperaturze od 1 minuty do 30 minut, przy czym proces prowadzi się w zamkniętym naczyniu w reaktorze ciśnieniowym pod ciśnieniem od 1 do 10 bar.