

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240163**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **407178**

(22) Data zgłoszenia: **14.02.2014**

(51) Int.Cl.

B22F 1/00 (2006.01)

C01G 5/00 (2006.01)

C01G 7/00 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania czystych nanocząstek metali szlachetnych o ścianach (100)
oraz zastosowanie nanocząstek otrzymanych tym sposobem**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
17.08.2015 BUP 17/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.02.2022 WUP 09/22

(73) Uprawniony z patentu:

UNIWERSYTET WARSZAWSKI, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ADAM LEWERA, Warszawa, PL

RAFAŁ JURCZAKOWSKI, Brwinów, PL

JUSTYNA PIWOWAR, Warszawa, PL

BARBARA MIELCAREK, Ożarów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Tagowska

PL 240163 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czystych nanocząstek metali szlachetnych o ścianach (100) oraz zastosowanie nanocząstek otrzymanych tym sposobem.

Metody syntezy nanocząstek oparte o redukcję związków metali szlachetnych są powszechnie znane i wykorzystywane w praktyce. Najbardziej popularne metody, pozwalające na otrzymanie nanocząstek (np. platyny) bez podkładu (tj. nie osadzonych na innym materiale) wykorzystują chemiczną redukcję soli lub kompleksów platyny w środowisku zawierającym reduktor i substancje zapewniające kontrolę rozmiaru powstających nanocząstek. Przykładowo związki Pt(II) lub Pt(IV) redukuje się alkoholami, zwłaszcza glikolem etylenowym [1–6], hydrazyną [7,8] lub borowodorkiem sodu [9]. Kontrolę rozmiaru uzyskuje się przez dodatek silnie adsorbujących się na powierzchni powstających nanocząstek związków organicznych (surfaktantów), takich jak PVP (poliwinylopirolidon) lub innych silnie adsorbujących się polimerów [1–11].

Jednakże większość z obecnie stosowanych metod syntezy nie pozwala na kontrolę rozmiaru powstających nanocząstek, bez dodatku substancji silnie adsorbujących się na powierzchni powstających nanocząstek (surfaktantów). Powierzchnia tak otrzymanych nanocząstek zanieczyszczona jest więc surfaktantami lub produktami ich rozkładu, co ogranicza możliwość ich zastosowania, ze względu na obniżenie aktywności katalitycznej i konieczność stosowania procedur, pozwalających na oczyszczenie tak uzyskanych nanocząstek. Powstało wiele metod oczyszczania w oparciu o chemiczne lub elektrochemiczne utlenianie zaadsorbowanego surfaktantu [7, 8, 10, 12]. Oczyszczanie elektrochemiczne polega na narzucaniu na elektrodę, zawierającą nanocząstki, cyklicznie zmieniającego się potencjału elektrycznego o tak dobranej wartości, aby utlenić zaadsorbowany surfaktant. Potencjał ten jest rzędu potencjału tworzenia tlenków platyny lub nawet wydzielania tlenu. Narzucanie potencjału trwa tak długo, aż odpowiedź prądowa takiego układu jest stała. Należy jednak zaznaczyć, że czyszczenie elektrochemiczne jest niepraktyczne dla większych partii materiału, gdyż należy zapewnić kontakt elektryczny każdej z nanocząstek z elektrodą. Zwykle metodę tą stosuje się dla bardzo małych partii materiału osadzonego na elektrodzie w formie cienkiej warstwy.

Proces czyszczenia chemicznego wykorzystuje silne utleniacze, takie jak nadmanganian potasu, dwuchromian potasu itp. Nanocząstki poddawane są działaniu roztworu takiego utleniacza. Stosowanie tych substancji ze względu na ich właściwości utleniające wymaga dużej ostrożności, a na oczyszczenie niewielkich nawet partii nanocząstek wymagana jest znaczna ilość utleniacza, który jest szkodliwy zarówno dla osób prowadzących proces, jak i dla środowiska [13].

Należy także zauważyć, że nie ma pewności, iż procedura czyszczenia pozwala na całkowite oczyszczenie powierzchni nanocząstek z surfaktantu lub produktów jego rozkładu. W pewnych warunkach można uzyskać oczyszczenie (przynajmniej częściowe) powierzchni [10, 12], jednakże bez dodatkowych badań nie można określić, jak wiele surfaktantu zostało usunięte. Zostało także wykazane, że metody czyszczenia powierzchni nanocząstek, wykorzystujące procedurę utleniania zaadsorbowanego surfaktantu, prowadzą do powstawania na powierzchni złogów elementarnego węgla. Pozostałości tego typu blokują powierzchnię katalizatora, są praktycznie niemożliwe do usunięcia i bardzo trudne do wykrycia [14].

Dodatkowo metody czyszczenia, wykorzystujące utlenianie zaadsorbowanego surfaktantu, pozwalają (częściowo) oczyścić jedynie najbardziej szlachetne metale (takie jak np. platyna), nanocząstki pozostałych (np. palladu) ulegną w tych warunkach rozpuszczeniu.

Do zalet stosowania surfaktantów należy zaliczyć fakt, iż ich zastosowanie (przykładowo PVP), ze względu na jego silne oddziaływanie z powierzchnią powstających nanocząstek, umożliwia uzyskanie preferencyjnych domen krystalograficznych na ścianach nanocząstek [15]. W wyniku stabilizującego działania surfaktantów możliwe jest uzyskanie nanocząstek ze ścianami (100), które są trudne do uzyskania innymi metodami ze względu na ich termodynamiczną niestabilność. Jednakże stosowanie chemicznych czy elektrochemicznych metod oczyszczania powoduje zniszczenie takich domen krystalograficznych. Tym samym zastosowanie surfaktantów w dużym stopniu ogranicza możliwość wykorzystania nanocząstek ze ścianami (100) w katalizie.

Alternatywą dla chemicznej redukcji w obecności surfaktantu i czyszczenia tak uzyskanych nanocząstek są metody, w których surfaktant nie jest stosowany. Metodami tymi są przykładowo korozja katodowa lub napylenie, jednakże wydajność takich metod jest zbyt mała, aby miały one zastosowanie praktyczne. Niedawno wykazano, że czyste nanocząstki srebra można uzyskać przez ablację laserową metalu zanurzonego w wodzie [16]. Ze względu na aglomerację powstających cząstek, metodą

tą można uzyskać jedynie koloidy nanocząstek o niewielkim stężeniu. Dodatkowo wymaga ona bardzo kosztownej infrastruktury, co dodatkowo ogranicza jej zastosowanie.

Twórcy niniejszego wynalazku również podejmowali próby syntezy nanostruktur, bez konieczności stosowania surfaktantów. W WO 2013/186740 ujawniono sposób syntezy nanostruktur w układzie przepływowym, w którym roztwór substancji prekursorowej jest poddawany reakcji redukcji, z zastosowaniem roztworu czynnika redukującego z wytworzeniem nanocząstek, przy czym reakcję redukcji kończy się przez dodanie roztworu substancji neutralizującej czynnik redukujący. W publikacji Januszewska i wsp. [17] ujawniono, natomiast, sposób syntezy nanocząstek platyny przez redukcję soli lub kompleksów platyny *in situ* przy pomocy glikolu etylenowego. Wyniki badań tam przedstawione wskazują, że metodą tą uzyskano ultra-czyste nanocząstki platyny, charakteryzujące się stosunkowo wysokim zorganizowaniem powierzchni, o czym świadczy obecność ścian (111) i (100).

Jednakże znane ze stanu techniki metody są wciąż niezadowolające. Istnieje więc konieczność opracowania przyjaznej środowisku, prostej metody pozwalającej na uzyskanie nanocząstek o dużej czystości powierzchni i kontrolowanym rozmiarze, w którym nie wykorzystuje się surfaktantów, przez co eliminuje się procedurę czyszczenia. Pożądane jest również, aby sposoby te prowadziły do uzyskania czystych nanocząstek o dobrze zorganizowanej powierzchni (na przykład charakteryzującej się ścianami (100)), co w sposób znaczący polepszy ich właściwości katalityczne.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czystych nanocząstek metali szlachetnych o kontrolowanym rozmiarze i ścianach (100), w którym zawarta w roztworze reagentów substancja prekursorowa wybrana spośród soli metalu szlachetnego lub kompleksu metalu szlachetnego albo mieszaniny soli i/lub kompleksów różnych metali szlachetnych, jest poddawana reakcji redukcji, z zastosowaniem znajdującego się w roztworze reagentów czynnika redukującego, z wytworzeniem nanocząstek, przy czym reakcję redukcji prowadzi się pod nieobecność surfaktantu i przy początkowym stężeniu substancji prekursorowej wynoszącym od 50 mM do 100 mM, a przerywa po ustalonym czasie t wynoszącym od 14 sekund do 2 godzin, przez szybkie obniżenie temperatury roztworu poreakcyjnego z prędkością większą lub równą $0,15^{\circ}\text{C/s}$. Roztwór reagentów oznacza roztwór, w którym prowadzona jest reakcja redukcji i obejmuje on substancję prekursorową oraz czynnik redukujący, a w trakcie prowadzenia reakcji redukcji pojawiają się w nim syntetyzowane nanocząstki. Przez roztwór poreakcyjny należy rozumieć roztwór, w którym znajdują się zsyntetyzowane nanocząstki oraz ewentualnie nieprzereagowane reagenty (tj. substancja prekursorowa i/lub czynnik redukujący).

Nie ograniczając się do żadnej teorii, Twórcy wynalazku zauważyli, że szybkość chłodzenia roztworu poreakcyjnego może być istotna dla zwiększenia liczby nanocząstek o ścianach (100). Warunki te są, na przykład, spełnione, gdy roztwór poreakcyjny (np. znajdującą się w rurce lub uformowanej z niej pętli mieszaninę rozpuszczalnika, nanocząstek i ewentualnie nieprzereagowanych reagentów) umieszcza się w łaźni o temperaturze 0°C (np. w mieszaninie wody i lodu), lub gdy mieszanina poreakcyjna znajdującą się w układzie przepływowym jest przepompowana do części chłodzącej układu przepływowego, w której rurka lub uformowana z niej pętla zanurzona jest we wskazanej powyżej łaźni.

W kolejnej korzystnej postaci wykonania sposobu według wynalazku prowadzenie reakcji redukcji jest poprzedzone szybkim podwyższeniem temperatury roztworu reagentów z prędkością większą lub równą $0,15^{\circ}\text{C/s}$, przy czym roztwór reagentów jest wcześniej przygotowany w temperaturze pokojowej lub niższej (tj. „na zimno”). Na przykład, przygotowany wcześniej roztwór reagentów, o temperaturze pokojowej lub niższej, jest wprowadzany do układu reakcyjnego lub części reakcyjnej układu przepływowego (np. do rurki lub uformowanej z niej pętli zanurzonej w łaźni, o temperaturze odpowiedniej do prowadzenia reakcji redukcji), przez co szybko wzrasta jego temperatura.

Nie ograniczając się do żadnej teorii, również szybkość z jaką podgrzewany jest roztwór reagentów wydaje się być kluczowa dla ilości otrzymywanych ścian (100).

Korzystnie czas t , po którym przerywana jest reakcja redukcji, wynosi 1 min., 2 min., 5 min., 15 min., 30 min. lub 1 godz. Należy rozumieć, że czas po którym reakcja redukcji substancji prekursorowej zostaje przerwana obejmuje także etap ogrzewania roztworu reagentów.

W korzystnej postaci wykonania sposób według wynalazku prowadzi się w układzie przepływowym, obejmującym połączone ze sobą rurki lub uformowane z nich pętli, przez które przepływa roztwór reagentów i roztwór poreakcyjny, przy czym rurki te lub pętli są umieszczone odpowiednio w części reakcyjnej i chłodzącej układu przepływowego, a długość rurki lub pętli w części reakcyjnej, do której wprowadzany jest roztwór reagentów, i prędkość przepływu roztworu są dobierane tak, aby zapewnić odpowiedni czas t reakcji redukcji, zaś część chłodząca zapewnia szybkie chłodzenie roztworu poreakcyjnego przepływającego w znajdującej się w niej rurce lub pętli.

W układzie takim można także zastosować metodę syntezy z zatrzymaniem przepływu (metoda typu stopped-flow). Oznacza to, że po wprowadzeniu roztworu reagentów do rurki lub uformowanej z niej pętli, znajdującej się w części reakcyjnej, przepływ roztworu zostaje zatrzymany. Temperatura roztworu ulega szybkiemu podwyższeniu i zachodzi proces redukcji, prowadzący do wytworzenia nanocząstek. Po wcześniej ustalonym czasie t , reakcja redukcji jest przerywana przez wznowienie przepływu i przejście roztworu poreakcyjnego do rurki lub uformowanej z niej pętli, znajdującej się w części chłodzącej układu, gdzie następuje szybkie ochłodzenie roztworu poreakcyjnego.

W alternatywnej postaci wykonania sposobu według wynalazku reakcję redukcji prowadzi się przez wprowadzenie roztworu reagentów do rurki lub uformowanej z niej pętli, znajdującej się w układzie reakcyjnym, a po ustalonym czasie t rurkę tą lub pętlę zawierającą roztwór poreakcyjny przenosi się do układu chłodzącego, gdzie następuje szybkie obniżenie temperatury roztworu poreakcyjnego, a roztwór poreakcyjny poddaje się działaniu ultradźwięków.

Znajdujący się w rurce lub uformowanej z niej pętli roztwór poreakcyjny jest, w trakcie etapu chłodzenia (tj. kiedy znajduje się on w układzie chłodzącym lub części chłodzącej układu przepływowego), poddawany działaniu ultradźwięków, aby zapobiegać przywieraniu nanocząstek do ścian rurki. Ma szczególne znaczenie w przypadku, gdy stosowana rurka jest rurką teflonową i/lub w przypadku, kiedy ani reakcja redukcji, ani chłodzenie nie odbywa się z jednoczesnym przepływem roztworów. W przypadku stosowania rurek z innych materiałów stosowanie ultradźwięków może nie być konieczne. Działanie ultradźwiękami można prowadzić przez umieszczenie układu chłodzącego w łaźni ultradźwiękowej.

Część reakcyjna lub układ reakcyjny umożliwia regulowanie temperatury, w której prowadzona jest redukcja substancji prekursorowej. Korzystnie część reakcyjną lub układ reakcyjny stanowi łaźnia (np. łaźnia z glikolem etylenowym, wyposażona w środki grzewcze) i kontroler temperatury, który zapewnia utrzymanie temperatury, w jakiej zachodzi reakcja redukcji. Korzystnie reakcję redukcji prowadzi się w temperaturze wynoszącej od 70°C do 190°C , a korzystniej w ok. 82°C , 95°C , 109°C , 120°C , 130°C , 140°C , 147°C lub 150°C . Określenie część reakcyjna lub układ reakcyjny, w znaczeniu tu stosowanym, odnosi się zarówno do elementu zapewniającego odpowiednią temperaturę (np. łaźnia z kontrolerem temperatury), jak i do takiego elementu, w którym umieszczono rurkę lub uformowaną z niej pętlę, do której wprowadzany jest i/lub przepływa roztwór reagentów.

Część chłodząca lub układ chłodzący umożliwia szybkie obniżenie temperatury roztworu poreakcyjnego, co przerywa prowadzoną reakcję redukcji. Szczególnie korzystnie temperaturę roztworu poreakcyjnego po czasie t obniża się przez jego zanurzenie w łaźni wodnej o temperaturze 0°C . Zatem część chłodzącą lub układ chłodzący stanowi łaźnia o odpowiednio niskiej temperaturze (np. łaźnia wodna z lodem o temperaturze 0°C).

Określenie część chłodząca lub układ chłodzący, w znaczeniu tu stosowanym, odnosi się zarówno do elementu zapewniającego odpowiednią temperaturę chłodzenia, jak i do takiego elementu, w którym umieszczono rurkę lub uformowaną z niej pętlę, w której znajduje się roztwór poreakcyjny i/lub do której przepływa roztwór poreakcyjny.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem reakcję redukcji, jak i chłodzenie roztworu poreakcyjnego, prowadzi się w pętli wykonanej z rurki teflonowej o długości 25 cm, o średnicy zewnętrznej wynoszącej $1/8''$ i średnicy wewnętrznej $1/16''$. Korzystnie średnica pętli wynosi 6 cm. Długość rurki ma znaczenie tylko w przypadku syntezy metodą przepływową, ponieważ warunkuje ona czas trwania reakcji redukcji, a tym samym wpływa na ilość otrzymywanych nanocząstek i ich wielkość. Inne parametry układu syntezy, np. przekrój rurki, mają wpływ na szybkość chłodzenia i ogrzewania znajdującego się w nim roztworu.

Dalszym, korzystnym etapem sposobu według wynalazku jest oddzielenie nanocząstek od roztworu poreakcyjnego przez wirowanie. Tak oddzielone nanocząstki są korzystnie przemywane (np. wodą destylowaną) i ponownie odwirowane. Korzystnie etap przemywania wodą destylowaną i odwirowywania prowadzi się trzykrotnie.

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako substancję prekursorową stosuje się prekursor metalu szlachetnego lub mieszaninę prekursorów metali szlachetnych. Korzystniej prekursor metalu stanowi jego sól lub kompleks albo mieszanina soli lub kompleksów różnych metali. Szczególnie korzystnie metal jest wybrany z grupy obejmującej platynę, pallad, srebro, złoto, ruten, osm, iryd i rod. W korzystnej postaci wykonania substancję prekursorową stanowi sól wybrana z grupy obejmującej AgNO_3 , AgClO_4 , AgHSO_4 , Ag_2SO_4 , AgF , AgBF_4 , AgPF_6 , CH_3COOAg , AgCF_3SO_3 , H_2PtCl_6 , $\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pt}$, PtCl_2 , PtBr_2 , K_2PtCl_4 , $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{Li}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$,

[Pt(NH₃)₄](OAc)₂, (NH₄)₂PtBr₆, K₂PtCl₆, PtSO₄, Pt(HSO₄)₂, Pt(ClO₄)₂, H₂PdCl₆, H₆Cl₂N₂Pd, PdCl₂, PdBr₂, K₂[PdCl₄], Na₂[PdCl₄], Li₂[PdCl₄], H₂Pd(OH)₆, Pd(NO₃)₂, [Pd(NH₃)₄]Cl₂, [Pd(NH₃)₄](HCO₃)₂, [Pd(NH₃)₄](OAc)₂, (NH₄)₂PdBr₆, (NH₃)₂PdCl₆, PdSO₄, Pd(HSO₄)₂, Pd(ClO₄)₂, HAuCl₄, AuCl₃, AuCl, AuF₃, (CH₃)₂SAuCl, AuF, AuCl(SC₄H₈), AuBr, AuBr₃, Na₃Au(S₂O₃)₂, HAuBr₄, K[Au(CN)₂], RuCl₂((CH₃)₂SO)₄, RuCl₃, [Ru(NH₃)₅(N₂)]Cl₂, Ru(NO₃)₃, RuBr₃, RuF₃, Ru(ClO₄)₃, OsI, OsI₂, OsBr₃, OsCl₄, OsF₅, OsF₆, OsOF₅, OsF₇, IrF₆, IrCl₃, IrF₄, IrF₅, Ir(ClO₄)₃, K₃[IrCl₆], K₂[IrCl₆], Na₃[IrCl₆], Na₂[IrCl₆], Li₃[IrCl₆], Li₂[IrCl₆], [Ir(NH₃)₄Cl₂]Cl, RhF₃, RhF₄, RhCl₃, [Rh(NH₃)₅Cl]Cl₂, RhCl[P(C₆H₅)₃]₃, K[Rh(CO)₂Cl₂], Na[Rh(CO)₂Cl₂], Li[Rh(CO)₂Cl₂], Rh₂(SO₄)₃, Rh(HSO₄)₃ i Rh(ClO₄)₃, jej hydraty lub mieszanina soli i/lub ich hydratów.

Najkorzystniej substancją prekursorową jest K₂PtCl₄. Początkowe stężenie substancji prekursorowej w roztworze reagentów wynosi najkorzystniej ok. 70 mM. Możliwe jest również stosowanie nasyconego roztworu substancji prekursorowej.

Korzystnie substancja prekursorowa jest jednocześnie źródłem halogenków i/lub pseudohalogenków, a szczególnie chlorków. Substancja prekursorowa może bezpośrednio dostarczać do roztworu reagentów halogenki i/lub pseudohalogenki albo może ona stanowić źródło halogenków i/lub pseudohalogenków, które pojawiają się w mieszaninie reakcyjnej w wyniku zachodzącej reakcji.

Czynnik redukujący, który może być korzystnie stosowany w sposobie według wynalazku, jest wybrany z grupy obejmującej glikol etylenowy, hydrazynę, kwas askorbinowy, borowodorek sodu, podfosforyn sodu, tetraetyloborowodorek litu, alkohol metylowy, 1,2-heksadekanodiol, hydroksyloaminę i dimetyloborazan DMAB. Najkorzystniej jako czynnik redukujący jest stosowany glikol etylenowy. Początkowe stężenie czynnika redukującego w roztworze reagentów wynosi od 0,5 mM do 4 M.

W szczególnie korzystnej postaci wykonania sposobu według wynalazku roztwór reagentów stanowi roztwór substancji prekursorowej w glikolu etylenowym, przy czym substancja prekursorowa, korzystnie K₂PtCl₄, jest rozpuszczana w glikolu etylenowym w temperaturze otoczenia (tj. „na zimno”), a glikol etylenowy jest równocześnie rozpuszczalnikiem jak i czynnikiem redukującym.

W korzystnej postaci wykonania sposobu według wynalazku roztwór reagentów zawiera halogenki i/lub pseudohalogenki w stosunkowo dużym stężeniu. Halogenki i/lub pseudohalogenki korzystnie występują w roztworze reakcyjnym w stężeniu większym niż 20 mM, korzystnie większym niż 40 mM, korzystnie większym niż 250 mM, a najkorzystniej 280 mM. Alternatywnie roztwór reagentów jest roztworem nasyconym soli halogenków i/lub pseudohalogenków. W szczególnie korzystnej postaci wykonania stężenie halogenków w roztworze reakcyjnym wzrasta w wyniku redukcji (rozpadu) substancji prekursorowej i uwalniania halogenków wchodzących w jej skład. Na przykład, kiedy substancją prekursorową jest K₂PtCl₄, w procesie redukcji wzrasta stężenie chlorków w roztworze reakcyjnym.

Zgodnie z wynalazkiem, halogenki stosowane w sposobie według wynalazku są wybrane z grupy obejmującej fluorki, chlorki, bromki i jodki, a pseudohalogenki są wybrane z grupy obejmującej cyjanki, cyjaniany, izocyjaniany i tiocyjaniany. Szczególnie korzystnie halogenki i/lub pseudohalogenki są wprowadzane do roztworu reagentów w postaci soli litu, potasu lub wapnia. Dodatkowo halogenki i/lub pseudohalogenki mogą być wprowadzane do roztworu reakcyjnego bezpośrednio w postaci substancji prekursorowej, np. PtCl₂ czy K₂PtCl₄.

Nie ograniczając się do żadnej teorii, Twórcy wynalazku stwierdzili, że duże stężenie halogenków i/lub pseudohalogenków może wpływać stabilizująco na ściany (100), tworzących się nanocząstek. W przykładzie referencyjnym, w którym odtworzono warunki syntezy opisane w publikacji Januszewska i wsp. [17], stężenie początkowe K₂PtCl₄, wynosiło ok. 4,5 mM, podczas gdy w sposobie według wynalazku stężenie K₂PtCl₄ wynosiło ok. 72 mM. Tym samym, w sposobie według wynalazku stężenie chlorków pojawiających się w trakcie trwania syntezy było znacząco większe. Tak więc pojawiające się w mieszaninie reakcyjnej jony chlorkowe mogą korzystnie wpływać na strukturę krystaliczną powierzchni powstających nanocząstek.

Zatem Twórcy wynalazku opracowali efektywny sposób otrzymywania nanocząstek metali szlachetnych, na drodze redukcji związków metali szlachetnych w układzie przepływowym, metodą przepływową i zatrzymanego przepływu. Do układu przepływowego podawana jest mieszanina reduktora i prekursora. Czas trwania reakcji kontrolowany jest szybkością przepływu i/lub czasem przebywania roztworu po jego zatrzymaniu w układzie, a rozmiar uzyskanych nanocząstek zależy od parametrów procesu, takich jak czas trwania reakcji i temperatura. W przypadku zastosowania metody stopped-flow ilość otrzymywanych nanocząstek zależy również od długości rurki, w której zachodzi reakcja. Cechą szczególną takiego rozwiązania jest precyzyjna kontrola czasu trwania reakcji oraz bardzo duża szybkość grzania i chłodzenia mieszaniny reakcyjnej w układzie przepływowym i w ukła-

dzie z zatrzymaniem przepływu. Duża szybkość grzania i stabilizacja temperatury końcowej umożliwia kontrolę procesu zarodkowania jak i dalszej redukcji, co umożliwia uzyskanie kontroli rozmiarów powstających nanocząstek bez dodatku surfaktantu. Stosowane w rozwiązaniu według wynalazku warunki syntezy pozwalają na zamrożenie stanów nierównowagowych (uzyskiwanie nanocząstek o charakterze szkła metalicznego, stopów nieposegregowanych metali, które w normalnych warunkach segregują itp.). Przez kontrolę czasu trwania reakcji i temperatury uzyskano kontrolę rozmiaru, kształtu nanocząstek oraz właściwości krystaliczne ich powierzchni.

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie nanocząstek metali szlachetnych otrzymanych sposobem według wynalazku jako katalizatorów heterogenicznych. Nanocząstki otrzymywane sposobem według wynalazku charakteryzują się dużą czystością (nie jest konieczne ich oczyszczanie, ponieważ w procesie ich wytwarzania nie wykorzystuje się surfaktantów) oraz szczególnie dużą ilością ścian (100) (z zamieszczonych poniżej przykładów wynika, że liczba tego typu ścian jest średnio dwukrotnie wyższa niż w przypadku sposobu syntezy ujawnionego w publikacji Januszewska, A. i wsp. [17]). Zatem nanocząstki otrzymane sposobem według wynalazku, po ich wyodrębnieniu z roztworu poreakcyjnego i oplukaniu, mogą być bezpośrednio stosowane w katalizie heterogenicznej. Brak konieczności oczyszczania chemicznego lub elektrochemicznego powoduje, że nanocząstki, otrzymane sposobem według wynalazku, sprawdzają się w roli katalizatora. Ponadto większa liczba ścian (100) również poprawia ich właściwości katalityczne.

W stanie techniki znane są sposoby otrzymywania nanocząstek w układach przepływowych. Jednak kontrolę rozmiaru uzyskuje się głównie poprzez zmianę właściwości fizykochemicznych mieszaniny reakcyjnej, takich jak pH, czy skład. W publikacji Baumgard J. i wsp. ujawniono sposób redukcji soli platyny glikolem etylenowym w układzie przepływowym, wykorzystując NaOH do kontroli pH i PVP do stabilizacji rozmiaru, z wytworzeniem nanocząstek o rozmiarach od 1 do 4 nm, w zależności od warunków syntezy [18]. W szczególności wykazane zostało, jak temperatura, pH i szybkość przepływu wpływają na rozmiar otrzymanych nanocząstek. Wykorzystano dwa rodzaje układów przepływowych: w pierwszym nanocząstki powstawały w jednym etapie, w drugim rozdzielono etap zarodkowania i wzrostu nanocząstek na dwa niezależne etapy. Niezależnie od zastosowanego układu zastosowano dodatek surfaktantu (PVP).

W innej pracy wykorzystano układ przepływowy, w którym mieszanina prekursora i reduktora ogrzewana była z wykorzystaniem mikrofal. Także i w tym przypadku mieszanina substratów zawierała surfaktant (także PVP). Nie wykazano także zależności rozmiaru powstających nanocząstek od temperatury prowadzenia procesu (syntezę przeprowadzono w jednej temperaturze, tj. 160°C) i wyłącznie dla dwóch czasów reakcji (2,8 i 28,3 s) [19].

Uzyskanie nanocząstek o kontrolowanym kształcie zostało opisane przez Feliu i wsp. [15], jednak stosowali oni w tym celu surfaktanty.

Opisany w niniejszym zgłoszeniu sposób wytwarzania nanocząstek nie wymaga stosowania surfaktantów, a kontrolę kształtu uzyskuje się przez kontrolę warunków prowadzenia syntezy. Tym samym wyeliminowana zostaje konieczność oczyszczania chemicznego czy elektrochemicznego otrzymanych nanocząstek. Kolejną zaletą sposobu według wynalazku jest zwiększenie obecności ścian (100) w otrzymywanych nanocząstkach, co w znacznym stopniu poprawia ich właściwości katalityczne.

Przedmiot wynalazku uwidocznił na rysunku, na którym:

Figura 1 przedstawia przykładowy woltamperogram zarejestrowany dla nanocząstek Pt otrzymanych sposobem według wynalazku;

Figura 2 przedstawia porównanie woltamperogramu zarejestrowanego dla nanocząstek Pt otrzymanych sposobem według wynalazku (w reakcji redukcji prowadzonej przez 1 godz. i w temperaturze 150°C) oraz nanocząstek Pt otrzymanych w przykładzie referencyjnym metodą opisaną w publikacji Januszewska A. i wsp. [17];

Figura 3 przedstawia woltamperogramy zarejestrowane dla nanocząstek Pt otrzymanych w reakcji redukcji prowadzonej przez 1 godz. w temperaturze 120°C, 130°C, 140°C i 150°C;

Figura 4 przedstawia zdjęcie TEM nanocząstek Pt otrzymanych w reakcji redukcji prowadzonej przez 1 godz. w temperaturze 147°C.

PRZYKŁADY

Przykład 1

Sposób wytwarzania nanocząstek Pt

Układy reakcyjne

Do syntezy nanocząstek stosuje się pętle wykonane z rurki teflonowej długości 25 cm o średnicy zewnętrznej 1/8" i średnicy wewnętrznej 1/16". Średnica pętli wynosi ok. 6 cm, a jej objętość – ok. 1,8 cm³.

Do syntezy metodą przepływową lub metodą z zatrzymaniem przepływu (metoda typu stopped-flow) wykorzystuje się układ składający się z dwóch połączonych pętli: reakcyjnej i chłodzącej. Pętla reakcyjna jest umieszczona w łaźni z glikolu etylenowego i ogrzewana do temperatury reakcji. Temperatura w łaźni z glikolu etylenowego kontrolowana jest przez kontroler temperatury, a dodatkowo, aby zapewnić jednakową temperaturę w całej łaźni, jej zawartość mieszana jest mieszanym magnetycznym. Pętla chłodząca jest umieszczona w łaźni ultradźwiękowej z wodą o temperaturze 0°C. Roztwór reagentów jest włączany do pętli reakcyjnej z zastosowaniem pompy perystaltycznej i przepompowywany jako roztwór poreakcyjny do pętli chłodzącej, gdzie poddawany jest działaniu ultradźwięków. Możliwe jest zatrzymanie przepływu w celu wydłużenia czasu redukcji i/lub chłodzenia.

Alternatywnie wykorzystuje się jedną pętlę, która jest najpierw umieszczona w opisanej powyżej łaźni z glikolu etylenowego ogrzewanej do temperatury reakcji, i do której włączany jest roztwór reagentów z zastosowaniem pompy perystaltycznej. Następnie po zakończeniu reakcji, w celu szybkiego ochłodzenia roztworu poreakcyjnego, pętla ta przenoszona jest do łaźni ultradźwiękowej z wodą o temperaturze 0°C.

W eksperymentach szybkość przepływu w pętli/pętlach wynosi 0,12 cm³ s⁻¹ (1,7 cm s⁻¹).

Roztwór reagentów

Do syntezy nanocząstek platynowych wykorzystuje się roztwór K₂PtCl₄ (99,9% – Alfa Aesar) w glikolu etylenowym (EG) (99,5% – Fluka). Na objętość pętli stosuje się 50 mg wyżej wskazanej soli platyny (co odpowiada stężeniu ok. 30 mg/cm³ (~ 72 mM)). Roztwór soli platyny przygotowuje się „na zimno” (tj. w temperaturze pokojowej).

Stężenie soli Pt w EG jest zatem znacznie wyższe niż stosowano w stanie techniki [17].

Synteza nanocząstek w układzie przepływowym

Roztwór soli platyny w EG (roztwór reagentów) o temperaturze pokojowej jest włączany pompą perystaltyczną do pętli reakcyjnej, utrzymywanej w temperaturze reakcji, i przepływa do pętli chłodzącej, w celu szybkiego ochłodzenia roztworu poreakcyjnego (szybkość przepływu wynosi 12 cm³s⁻¹). Po przepompowaniu roztworu poreakcyjnego do pętli chłodzącej przepływ jest wstrzymywany na ok. 5 min. Podczas chłodzenia znajdujący się w pętli chłodzącej roztwór poreakcyjny jest poddawany działaniu ultradźwięków. Po schłodzeniu zawartość pętli jest przepompowana do probówki pełniącej rolę odbiornika próbki.

Syntezę nanocząstek w układzie przepływowym prowadzi się utrzymując pętlę reakcyjną w różnych temperaturach. Zaprezentowane wyniki odpowiadają reakcjom redukcji prowadzonym w 82°C, 95°C, 109°C i 147°C. Przy szybkości przepływu 12 cm³s⁻¹ w temperaturze 82°C i 95°C nie uzyskano nanocząstek. Nanocząstki Pt otrzymane w układzie przepływowym w temperaturze 109°C i 147°C poddano dalszym badaniom.

Synteza nanocząstek z zatrzymaniem przepływu

Roztwór soli platyny w EG (roztwór reagentów) o temperaturze pokojowej jest włączany pompą perystaltyczną do pętli reakcyjnej utrzymywanej w temperaturze reakcji. Po wprowadzeniu całej porcji roztworu do pętli reakcyjnej przepływ jest zatrzymywany na wcześniej ustalony czas, t. Po upływie czasu reakcji następowało szybkie chłodzenie roztworu poreakcyjnego przez przepompowanie roztworu z pętli reakcyjnej do pętli chłodzącej lub przez przeniesienie pętli reakcyjnej do układu chłodzącego (łaźni wodnej o temperaturze 0°C). Podczas chłodzenia roztwór jest poddawany działaniu ultradźwięków. Po chłodzeniu przez ok. 5 min. zawartość pętli jest przepompowywana do probówki pełniącej rolę odbiornika próbki.

Syntezę nanocząstek w układzie z zatrzymaniem przepływu prowadzi się utrzymując pętlę reakcyjną w różnych temperaturach. Zaprezentowane wyniki odpowiadają reakcjom redukcji prowadzonym w 82°C, 95°C, 109°C, 120°C, 130°C, 140°C, 147°C i 150°C przez okres 1 min., 2 min., 5 min., 15 min., 30 min. i 1 godz.

W temperaturze 82°C nie uzyskano nanocząstek w trakcie syntezy prowadzonej w czasie 15 min., 5 min., 2 min. i 1 min. W temperaturze 95°C nie uzyskano nanocząstek w trakcie syntezy prowadzonej w czasie 2 min. i 1 min. Nanocząstki Pt otrzymane tą metodą poddano dalszym badaniom.

Oddzielanie nanocząstek

Do oddzielenia nanocząstek od mieszaniny poreakcyjnej stosuje się wirowanie. Po odwirowaniu roztworu poreakcyjnego supernatant odrzuca się, a nanocząstki płucze 15 trzykrotnie wodą destylowaną i ponownie oddziela przez wirowanie.

Przykład 2

Badanie właściwości nanocząstek Pt metodą elektrochemiczną

Pomiary elektrochemiczne

W celu zbadania właściwości nanocząstek Pt metodą elektrochemiczną, zawieszinę nanocząstek Pt, otrzymanych w Przykładzie 1, nanosi się pipetą automatyczną na podkład Au i pozostawia do wyschnięcia na powietrzu. Układ do badań składa się z rtęciowo-siarczanowej elektrody odniesienia (Hg/Hg₂SO₄/0,1 M H₂SO₄), złotej elektrody pomocniczej i nanocząstek osadzonych na podkładzie złotym, jako elektrody pracującej. Badania prowadzi się w 0,5 M kwasie siarkowym (VI) pełniącym rolę elektrolitu podstawowego. Wszystkie elektrody umieszczane są w zlewce. Układ taki jest uszczelniony dopasowanym wieczkiem teflonowym, a następnie odtleniony przez wprowadzenie do niego argonu przez 35 minut.

Złote elektrody i zlewka z teflonowym wieczkiem przed użyciem są oczyszczane w kwasie Caro.

Wszystkie woltamperogramy rejestrowane są przy prędkości 5 mV/s. W celu normalizacji danych, dla każdej elektrody wyznaczany jest ładunek redukcji warstwy tlenkowej w zakresie potencjałów 0,5–1,1 V.

Omówienie wyników

Przykładowy woltamperogram, zarejestrowany dla nanocząstek Pt otrzymanych w Przykładzie 1, przedstawiono na Fig. 1. Oznaczone na woltamperogramie piki są charakterystyczne dla wszystkich uzyskanych nanocząstek. Piki 1, 2 i 3 związane są z adsorpcją wodoru na powierzchni Pt. Pik 3 jest charakterystyczny dla adsorpcji na ścianach (100), pik 2 zawiera wkład od adsorpcji na ścianach (100). Wartość prądu, oznaczona numerem 4, jest związana głównie z ładowaniem warstwy podwójnej. Ponieważ ta wartość powinna być niezależna od rodzaju ścian, występujących na powierzchni nanocząstek, został on wykorzystany jako dodatkowa wartość normalizacyjna do określenia zmian w wysokości pików po odjęciu tej wartości, jako wartości tła, od wartości prądu pików.

Wygląd woltamperogramu potwierdza, że nanocząstki, otrzymane w Przykładzie 1, charakteryzują się wysoką czystością powierzchni i obecnością dużej ilości ścian (100).

Analiza wielkości sygnałów, związanych z adsorpcją wodoru na ścianach (100) oraz porównanie z analogicznymi danymi dla nanocząstek otrzymanych sposobem opisanym w publikacji Januszewska A. i wsp. [17], wykazała, że ilość ścian (100) w nanocząstkach 2 o otrzymywanych sposobem według wynalazku jest ponad dwa razy większa.

Na Fig. 2 przedstawiono porównanie woltamperogramu zarejestrowanego dla nanocząstek Pt otrzymanych w Przykładzie 1 w reakcji redukcji prowadzonej przez 1 godz. w temperaturze 150°C, oraz nanocząstek Pt otrzymanych metodą opisaną w publikacji Januszewska A. i wsp. [17].

Analiza wielkości sygnałów, związanych z adsorpcją wodoru na ścianach (100) dla nanocząstek otrzymywanych w różnych temperaturach, wykazała, że ilość ścian (100) nie zależy od temperatury, w jakiej prowadzona jest reakcja redukcji (stosunki wysokości sygnałów charakterystycznych do sygnałów referencyjnych są praktycznie stałe).

Na Fig. 3 przedstawiono woltamperogramy zarejestrowane dla nanocząstek Pt, otrzymanych w reakcji redukcji prowadzonej przez 1 godz. w temperaturze 120°C, 130°C, 140°C i 150°C. W Tabeli 1 przedstawiono zestawienie wysokości pików dla woltamogramów przedstawionych na Fig. 3 i porównano je z danymi literaturowymi [17]. Wartości wyrażają wielkość prądu w μA na cm^2 powierzchni nanocząstek Pt. Do obliczenia względnych wartości natężenia prądu (dwie skrajne kolumny z prawej strony tabeli) wartości prądów pików 1, 2 i 3 zostały skorygowane o wartość prądu pojemnościowego, która to wartość została odjęta od wartości prądu pików 1, 2 i 3 przed obliczeniem wartości względnych. Szczególnie istotną wartość analityczną ma wartość wyliczona w skrajnej prawej kolumnie, gdyż jest ona bezpośrednio związana z ilością ścian (100) obecnych w próbce.

Tabela 1

Zestawienie wartości natężenia prądów pików i wartości prądu pojemnościowego zarejestrowane metodą woltamperometryczną dla nanocząstek Pt otrzymywanych przez 1 godz. w różnych temperaturach

Temp. [°C] syntezy nanocząstek Pt	Wartość natężenia prądu piku 1 [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Wartość natężenia prądu piku 2 [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Wartość natężenia prądu piku 3 [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Wartość natężenia prądu pojemnościowego (4) [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Stosunek wartości natężenia prądu piku 2 do wartości natężenia prądu piku 1	Stosunek wartości natężenia prądu piku 3 do wartości natężenia prądu piku 4
120	6,94	7,958	2,617	0,794	1,17	2,30
130	7,417	7,546	2,141	0,761	1,02	1,81
140	7,564	7,927	2,539	0,799	1,05	2,18
150	7,442	7,707	1,806	0,543	1,04	2,33
Dane literaturowe [17]	7,092	7,189	1,2587	0,62478	1,01	1,01

Przykład 3

Obrazowanie nanocząstek Pt metodą TEM i określanie ich wielkości

Nanocząstki otrzymane w Przykładzie 1 obrazowano metodą TEM. Na Fig. 4 przedstawiono przykładowe zdjęcie TEM nanocząstek Pt, otrzymanych w reakcji redukcji prowadzonej przez 1 godz. w temperaturze 147°C. Kształt nanocząstek również potwierdza obecność ścian (100). Kształt nanocząstek determinują dominujące ściany krystalograficzne. Na zdjęciach TEM widoczne są nanocząstki o charakterystycznym kształcie sześciątów.

Zdjęcia TEM wykorzystano do wyznaczenia średniej wielkości nanocząstek z wykorzystaniem oprogramowania Measure IT. Zestawienie średniej wielkości cząstek (średnica) w zależności od czasu redukcji i temperatury przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2

Zestawienie wielkości nanocząstek Pt (w nm) w zależności od czasu i temperatury, w jakiej prowadzona jest reakcja redukcji

Czas redukcji	Temperatura redukcji			
	82°C	95°C	109°C	147°C
reakcja w układzie przepływowym	-	-	5,32357	8,15619
1 min	-	-	5,512	8,34095
2 min	-	-	5,1105	7,86286
5 min	-	3,51833	BD	8,39561
15 min	-	3,51527	5,35737	8,55111
30 min	5,30565	3,78313	6,3995	8,963
1 godz.	3,89589	4,4196	9,36355	10,98344

- oznacza, że nie otrzymano nanocząstek

BD oznacza brak danych

W różnych przypadkach mierzona jest wielkość różnej liczby nanocząstek. Nanocząstki otrzymane w niskich temperaturach i przy krótkich czasach redukcji aglomerują, przez co niepraktyczny okazał się pomiar wielkości więcej niż 20 nanocząstek.

Wielkość uzyskiwanych nanocząstek jest zależna od czasu trwania reakcji t oraz od temperatury, w jakiej reakcja redukcji jest prowadzona. Czas trwania reakcji zależy od szybkości przepływu roztworu reagentów (roztworu soli Pt w EG) w pętli reakcyjnej lub czasu przebywania roztworu reagentów w pętli reakcyjnej po jego zatrzymaniu.

Przykład referencyjny

Otrzymywanie nanocząstek sposobem opisanym w publikacji Januszewska i wsp. [17]

Do 110 ml glikolu etylenowego (Fluka) w kolbie okrągłodennej dodano 0,0005 mola K_2PtCl_4 (99,9% – Alfa Aesar) (0,2083 g), otrzymując roztwór K_2PtCl_4 o stężeniu wynoszącym ok. 4,56 mM.

Reakcję redukcji prowadzono przez ogrzewanie kolby pod chłodnicą zwrotną z jednoczesnym mieszaniem (mieszadło magnetyczne).

Zawartość kolby ogrzewana była od temperatury pokojowej z szybkością ok 5°C na minutę aż do 112°C . Reakcję prowadzono przez ok. 5 minut. W trakcie reakcji temperatura wzrosła do $123,7^\circ\text{C}$, a w ostatnich 2 minutach reakcji spadła do $119,6^\circ\text{C}$.

Stężenie chlorków w roztworze poreakcyjnym wynosiło ok. 18,25 mM.

Po reakcji kolbę pozostawiono do ostygnięcia w temperaturze pokojowej.

Nanocząstki oddzielono od glikolu przez wirowanie i płukano (jak opisano w Przykładzie 1). Woltamperogram otrzymanych tym sposobem nanocząstek przedstawiono na Fig. 2.

Literatura

1. Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; ElSayed, M. A., Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Science* **1996**, 272, (5270), 1924–1926.
2. Yamada, M.; Kon, S.; Miyake, M., Synthesis and size control of Pt nanocubes with high selectivity using the additive effect of NaI. *Chem. Lett.* **2005**, 34, (7), 1050–1051.
3. Chen, J. Y.; Herricks, T.; Geissler, M.; Xia, Y. N., Single-crystal nanowires of platinum can be synthesized by controlling the reaction rate of a polyol process. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, (35), 10854–10855.
4. Chen, J. Y.; Herricks, T.; Xia, Y. N., Polyol synthesis of platinum nanostructures: Control of morphology through the manipulation of reduction kinetics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, (17), 2589–2592.
5. Herricks, T.; Chen, J. Y.; Xia, Y. N., Polyol synthesis of platinum nanoparticles: Control of morphology with sodium nitrate. *Nano Letters* **2004**, 4, (12), 2367–2371.
6. Song, H.; Kim, F.; Connor, S.; Somorjai, G. A.; Yang, P. D., Pt nanocrystals: Shape control and Langmuir-Blodgett monolayer formation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (1), 188–193.
7. Solla-Gullon, J.; Montiel, V.; Aldaz, A.; Clavilier, J., Synthesis and electrochemical decontamination of platinum-palladium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, (2), E104–E109.
8. Solla-Gullon, J.; Rodes, A.; Montiel, V.; Aldaz, A.; Clavilier, J., Electrochemical characterisation of platinum-palladium nanoparticles prepared in a water-in-oil microemulsion. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 554, 273–284.
9. Niesz, K.; Grass, M.; Somorjai, G. A., Precise control of the Pt nanoparticle size by seeded growth using EO13PO30EO13 triblock copolymers as protective agents. *Nano Letters* **2005**, 5, (11), 2238–2240.
10. Solla-Gullon, J.; Montiel, V.; Aldaz, A.; Clavilier, J., Electrochemical characterisation of platinum nanoparticles prepared by microemulsion: how to clean them without loss of crystalline surface structure. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 491, (1–2), 69–77.
11. Solla-Gullon, J.; Montiel, V.; Aldaz, A.; Clavilier, J., Electrochemical and electrocatalytic behaviour of platinum-palladium nanoparticle alloys. *Electrochem. Comm.* **2002**, 4, (9), 716–721.
12. Conway, B. E.; Angerstein-Kozłowska, H.; Sharp, W. B. A.; Criddle, E. E., Ultrapurification of Water for Electrochemical and Surface Chemical Work by Catalytic Pyrodistillation. *Anal. Chem.* **1973**, 45, (8), 1331–1336.
13. Monzo, J.; Koper, M. T. M.; Rodriguez, P., Removing Polyvinylpyrrolidone from Catalytic Pt Nanoparticles without Modification of Superficial Order. *Chemphyschem* **2012**, (3), 709–715.
14. Kuhn, J. N.; Tsung, C.-K.; Huang, W.; Somorjai, G. A., Effect of organic capping layers over monodisperse platinum nanoparticles upon activity for ethylene hydrogenation and carbon monoxide oxidation. *Journal of Catalysis* **2009**, 265, (2), 209–215.
15. Beyerlein, K. R.; Solla-Gullon, J.; Herrero, E.; Gamier, E.; Pailloux, F.; Leoni, M.; Scardi, P.; Snyder, R. L.; Aldaz, A.; Feliu, J. M., Characterization of (111) surface tailored Pt nanoparticles by electrochemistry and X-ray powder diffraction. *Materials Science and*

- Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2010**, 528, (1), 83–90.
16. Pyatenko, A.; Shimokawa, K.; Yamaguchi, M.; Nishimura, O.; Suzuki, M., Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2004**, 79, (4–6), 803–806.
 17. Januszewska, A.; Dercz, G.; Piwowar J.; Jurczakowski R.; Lewera A., Outstanding catalytic activity of ultra-pure platinum nanoparticles. *Chem. Europ. J.*, **2013**, 19, (50), 17159–17164.
 18. Baumgard, J.; Vogt, A. M.; Kragl, U.; Jahnisch, K.; Steinfeldt, N., Application of micro structured devices for continuous synthesis of tailored platinum nanoparticles. *Chem Eng J* **2013**, 227, 137–144.
 19. Nishioka, M.; Miyakawa, M.; Daino, Y.; Kataoka, H.; Koda, H.; Sato, K.; Suzuki, T. M., Rapid and Continuous Polyol Process for Platinum Nanoparticle Synthesis Using a Single-mode Microwave Flow Reactor. *Chem. Lett.* **2011**, 40, (12), 1327–1329.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czystych nanocząstek metali szlachetnych o kontrolowanym rozmiarze i ścianach (100), w którym zawarta w roztworze reagentów substancja prekursorowa wybrana spośród soli metalu szlachetnego lub kompleksu metalu szlachetnego albo mieszaniny soli i/lub kompleksów różnych metali szlachetnych, jest poddawana reakcji redukcji z zastosowaniem znajdującego się w roztworze reagentów czynnika redukującego z wytworzeniem nanocząstek, **znamienny tym**, że reakcję redukcji prowadzi się pod nieobecność surfaktantu i przy początkowym stężeniu substancji prekursorowej wynoszącym od 50 mM do 100 mM, a przerywa po ustalonym czasie t wynoszącym do 14 sekund do 2 godzin przez szybkie obniżenie temperatury roztworu 15 poreakcyjnego z prędkością większą lub równą $0,15^{\circ}\text{C/s}$.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prowadzenie reakcji redukcji jest poprzedzone szybkim podwyższeniem temperatury roztworu reagentów z prędkością większą lub równą $0,15^{\circ}\text{C/s}$, przy czym roztwór reagentów jest wcześniej przygotowany w temperaturze pokojowej lub niższej.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w układzie przepływowym, obejmującym połączone ze sobą pętle, przez które przepływa roztwór reagentów i roztwór poreakcyjny, przy czym pętle są umieszczone odpowiednio w części reakcyjnej i chłodzącej układu przepływowego, a długość pętli w części reakcyjnej, do której wprowadzany jest roztwór reagentów, i prędkość przepływu roztworu są dobierane tak, aby zapewnić odpowiedni czas t reakcji redukcji, zaś część chłodząca zapewnia szybkie chłodzenie roztworu poreakcyjnego przepływającego w znajdującej się w niej pętli.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że reakcję redukcji prowadzi się przez wprowadzenie roztworu reagentów do pętli, znajdującej się w układzie reakcyjnym, a po ustalonym czasie t pętlę tę, zawierającą roztwór poreakcyjny, przenosi się do układu chłodzącego, gdzie następuje szybkie obniżenie temperatury roztworu poreakcyjnego, a roztwór poreakcyjny poddaje się działaniu ultradźwięków.
5. Sposób według jednego z zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że otrzymane nanocząstki oddziela się od roztworu poreakcyjnego przez wirowanie.
6. Sposób według jednego spośród zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że metal szlachetny jest wybrany z grupy obejmującej platynę, pallad, srebro, złoto, ruten, osm, iryd i rod.
7. Sposób według jednego spośród zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że substancję prekursorową stanowi sól wybrana z grupy obejmującej AgNO_3 , AgClO_4 , AgHSO_4 , Ag_2SO_4 , AgF , AgBF_4 , AgPF_6 , CH_3COOAg , AgCF_3SO_3 , H_2PtCl_6 , $\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pt}$, PtCl_2 , PtBr_2 , K_2PtCl_4 , $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{Li}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OAc})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$, K_2PtCl_6 , PtSO_4 , $\text{Pt}(\text{HSO}_4)_2$, $\text{Pt}(\text{ClO}_4)_2$, H_2PdCl_6 , $\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$, PdCl_2 , PdBr_2 , $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{H}_2\text{Pd}(\text{OH})_6$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OAc})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{PdBr}_6$, $(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_6$, PdSO_4 , $\text{Pd}(\text{HSO}_4)_2$, $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$, HAuCl_4 , AuCl_3 , AuCl , AuF_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SAuCl}$, AuF , $\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)$, AuBr , AuBr_3 , $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, HAuBr_4 , $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, RuCl_2 , $((\text{CH}_3)_2\text{SO})_4$, RuCl_3 , $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Cl}_2$, $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$, RuBr_3 , RuF_3 , $\text{Ru}(\text{ClO}_4)_3$,

Osl, Osl₂, OsBr₃, OsCl₄, OsF₅, OsF₆, OsOF₅, OsF₇, IrF₆, IrCl₃, IrF₄, IrF₅, Ir(ClO₄)₃, K₃[IrCl₆], K₂[IrCl₆], Na₃[IrCl₆], Na₂[IrCl₆], Li₃[IrCl₆], Li₂[IrCl₆], [Ir(NH₃)₄Cl₂]Cl, RhF₃, RhF₄, RhCl₃, [Rh(NH₃)₅Cl]Cl₂, RhCl[P(C₆H₅)₃]₃, K[Rh(CO)₂Cl₂], Na[Rh(CO)₂Cl₂], Li[Rh(CO)₂Cl₂], Rh₂(SO₄)₃, Rh(HSO₄)₃ i Rh(ClO₄)₃, jej hydraty lub mieszanina soli i/lub ich hydratów.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że substancją prekursorową jest K₂PtCl₄.
9. Sposób według jednego spośród zastrz. 1–8, **znamienny tym**, że czynnik redukujący jest wybrany z grupy obejmującej glikol etylenowy, hydrazynę, kwas askorbinowy, borowodorek sodu, podfosforyn sodu, tetraetyloborowodorek litu, alkohol metylowy, 1,2-heksadekanodiol, hydroksyloaminę i dimetyloborazan DMAB.
10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że czynnikiem redukującym jest glikol etylenowy.
11. Sposób według jednego spośród zastrz. 1–10, **znamienny tym**, że roztwór reagentów stanowi roztwór substancji prekursorowej w glikolu etylenowym, przy czym substancja prekursorowa jest rozpuszczana w glikolu etylenowym w temperaturze otoczenia lub niższej.
12. Sposób według jednego spośród zastrz. 1–11, **znamienny tym**, że reakcję redukcji prowadzi się w temperaturze wynoszącej od 70°C do 190°C.
13. Sposób według jednego spośród zastrz. 1–12, **znamienny tym**, że temperaturę roztworu poreakcyjnego po czasie t obniża się przez jego zanurzenie w łaźni wodnej o temperaturze 0°C.
14. Sposób według jednego spośród zastrz. 1–13, **znamienny tym**, że roztwór reagentów zawiera halogenki, wybrane z grupy obejmującej fluorki, chlorki, bromki i jodki, i/lub pseudohalogenki, wybrane z grupy obejmującej cyjanki, cyjaniany, izocyjaniany i tiocyjaniany, w stężeniu większym niż 5 mM, korzystnie większym niż 40 mM, korzystnie większym niż 250 mM, najkorzystnie wynosi 280 mM, albo stanowi nasycony roztwór soli halogenków i/lub pseudohalogenków, i/lub stężenie halogenków w roztworze reakcyjnym wzrasta w wyniku redukcji substancji prekursorowej.
15. Zastosowanie nanocząstek otrzymanych sposobem określonym w zastrz. 1–14 jako katalizatorów heterogenicznych.

Rysunki

Fig. 1

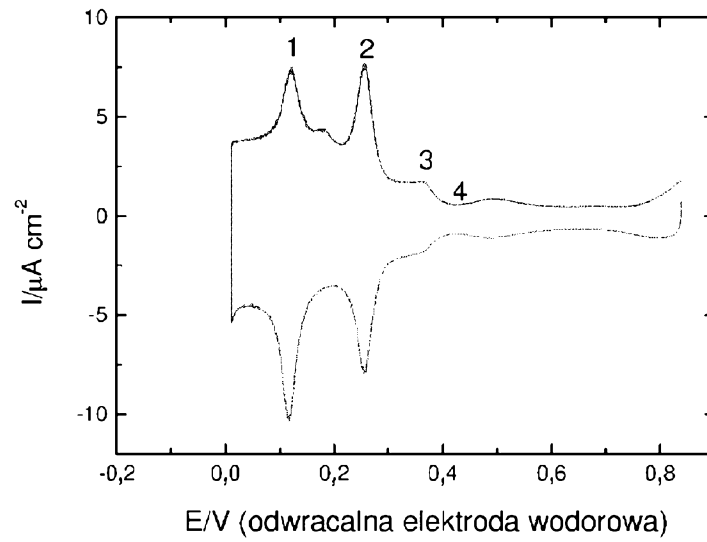


Fig. 2

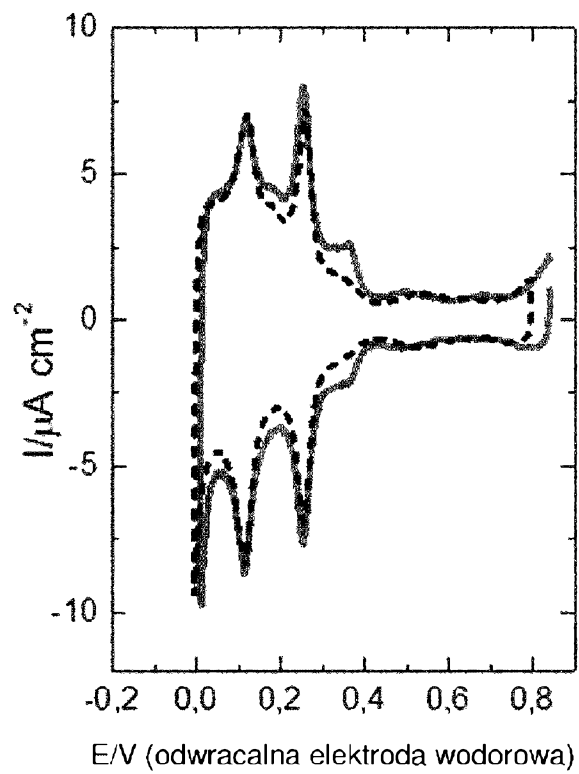


Fig. 3

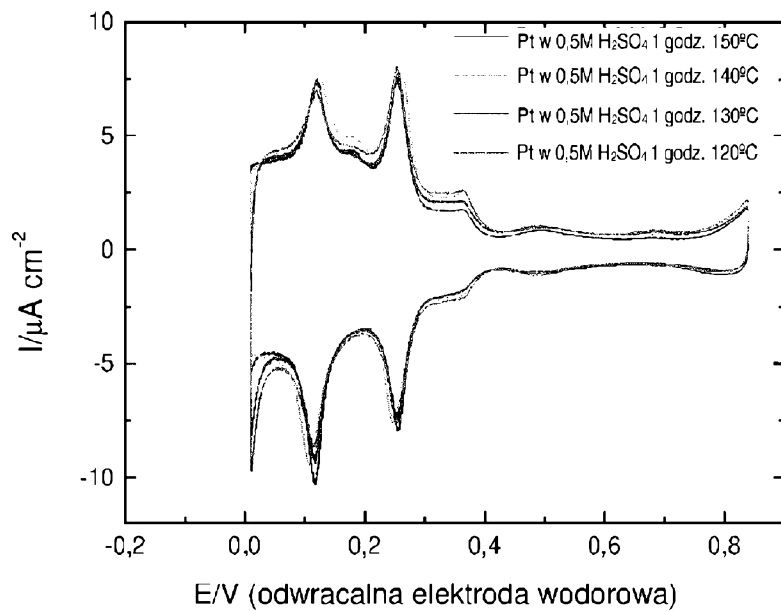


Fig. 4

