

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247601 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443184**

(22) Data zgłoszenia: **2020.05.12**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.11.15 BUP 33/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.08.04 WUP 31/2025**

(51) MKP:

C01G 5/00 (2006.01)

C22F 1/14 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło
wydzielenie:
433971

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

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

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Magdalena Krekora, Michałowice, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania nanokrystalicznych materiałów hybrydowych

PL 247601 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanokrystalicznych materiałów hybrydowych zawierających nanocząstki srebra połączone z matrycą, którą stanowi fosforan(V) srebra albo węglan wapnia.

Materiały wielofunkcyjne stały się przedmiotem zainteresowania w wielu gałęziach przemysłu. Aby możliwe było otrzymanie produktu wielofunkcyjnego korzystne jest łączenie wybranych reagentów w kompozyt. Korzystne jest, aby stopień połączenia składników był wysoki, dzięki czemu możliwe jest otrzymanie produktu jednorodnego o stałych właściwościach w całej objętości.

Dobrymi właściwościami antymikrobiologicznymi cechują się nanocząstki srebra. Materiał ten jest wykorzystywany jako dodatek m.in. materiałów budowlanych, tekstyliów, tworzyw sztucznych, farb i lakierów. Ze względu na podatność nanocząstek na aglomerację korzystne jest osadzanie ich na materiałach wchodzących w skład końcowego produktu, pełniąc w ten sposób funkcję nośnika nanocząstek. Przyczynia się to do równomiernego rozprowadzenia nanocząstek w całej objętości układu, otrzymując w ten sposób jednolity produkt.

Przykładem materiału szeroko wykorzystywanego, głównie jako wypełniacz, jest węglan wapnia. Znajduje zastosowanie w budownictwie, m.in. w produkcji cementu oraz betonu, w przemyśle lekkim jako reagent przy produkcji szkła, papieru, porcelany. Węglan wapnia stosuje się również przy produkcji kosmetyków i środków higienicznych. Materiałem wykorzystywanym, ze względu na swoje właściwości fotokatalityczne i bioaktywne jest fosforan(V) srebra. Ze względu na znaczny udział masowy srebra w soli, materiał ten wykazuje właściwości antymikrobiologiczne. Ponadto fosforan(V) srebra wykazuje wysoką wydajność kwantową, dzięki czemu może być stosowany jako fotokatalizator w świetle widzialnym.

Osadzając nanocząstki metali na przedstawionych związkach, otrzymuje się produkt o wysokiej dyspersyjności nanocząstek w całej objętości produktu. Okludowanie nanocząstek metalu nanocząstkami soli pozwala na ograniczenie ich możliwego negatywnego wpływu na środowisko zewnętrzne z jednoczesnym zachowaniem właściwości użytkowych. Materiały hybrydowe na bazie soli i nanocząstek metali pozwalają otrzymać materiały wielofunkcyjne.

Głównymi korzyściami stosowania przepływowych metod otrzymywania nanocząstek jest stałość charakterystyki otrzymywanych produktów oraz możliwość zwiększenia wydajności otrzymywania nanomateriałów bez obniżenia ich jakości. W przypadku okresowych metod syntezy nanocząstek, w tym układów wieloskładnikowych występuje problem wymiany ciepła przy wzroście skali produkcji. Zwiększenie objętości układu reakcyjnego w procesie okresowym powoduje pogorszenie wymiany energii. Powoduje to wzrost polidispersyjności otrzymywanych nanocząstek, co przekłada się na obniżenie jakości produktu. Prowadzenie procesu w układzie przepływowym ułatwia kontrolę parametrów procesu oraz natychmiastową reakcję w przypadku zmian w procesie w czasie rzeczywistym.

Opis patentowy CN107970957A przedstawia sposób otrzymywania nanokompozytu składającego się ze srebra, fosforanu(V) srebra oraz bromku srebra. Udział masowy komponentów zmieniano w granicach od 5 do 30% fosforanu srebra i od 0,5 do 5% srebra, przy czym pozostałość stanowił bromek srebra. Reakcję otrzymywania nanokompozytu prowadzono w rozpuszczalniku organicznym, następnie produkt kilkakrotnie przemywano wodą dejonizowaną i alkoholem etylowym, by po procesie suszenia otrzymać produkt reakcji odznaczający się wysoką aktywnością fotokatalityczną.

W opisie patentowym US20180305228A1 podano sposób otrzymywania nanocząstek srebra osadzonych na matrycy węglowej lub na węglanie wapnia. Produkt wytwarzano w jednoetapowym procesie mielenia na mokro, bez stosowania dodatkowych środków stabilizujących oraz organicznych rozpuszczalników. Unieruchomienie nanocząstek srebra na porowatych matrycach zapobiegało wymywaniu się nanocząstek srebra z układu pozwalając zastosować układ do systemu filtracji wody.

Autorzy opisu patentowego WO2015052495A1 podali sposób otrzymywania fosforanów metali dwuwartościowych, głównie wapnia w układzie przepływowym. W rozwiązaniu reaktor rurowy ogrzewano z zastosowaniem zewnętrznego wymiennika ciepła. Mimo zwiększonej wydajności instalacji wynoszącej 1200 ml/h oraz możliwości dalszego wzrostu wydajności, w celu otrzymania czystych form krystalicznych konieczne było kalcynowanie produktów po opuszczeniu reaktora.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest opracowanie stosunkowo prostego sposobu otrzymywania materiałów, w których nanocząstki srebra osadzone są na powierzchni cząstek soli stanowiących matrycę albo nanocząstki srebra są okludowane nanocząstkami soli stanowiącymi matrycę.

Sposób otrzymywania nanokrystalicznych materiałów hybrydowych zawierających nanocząstki srebra połączone z matrycą, którą stanowi fosforan(V) srebra albo węglan wapnia charakteryzuje się

tym, że w strumień wodnej mieszaniny azotanu (V) srebra będącego źródłem jonów srebra i kwasu wybranego z grupy obejmującej kwas galusowy albo kwas elagowy albo kwas taninowy albo kwas szikimowy albo kwas kawowy albo kwas wanilinowy albo kwas kumarynowy albo kwas ferulowy, wprowadza się strumień wodnego roztworu wodorotlenku sodu przy czym stosunki natężenia przepływu strumienia mieszaniny azotanu(V) srebra z kwasem do natężenia przepływu strumienia roztworu zawierającego kationy strącanej soli oraz natężenia przepływu strumienia wodorotlenku sodu do natężenia przepływu strumienia roztworu zawierającego kationy strącanej soli wynoszą od 1:0,1 do 1:8, po czym mieszaninę pozostającą w układzie przepływowym poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego, a następnie w strumień zawiesiny wprowadza się strumień roztworu azotanu(V) srebra albo azotanu(V) wapnia będący źródłem kationów strącanej soli oraz strumień wodnego roztworu wodorofosforanu(V) sodu albo węglanu sodu będący źródłem anionów strącanej soli, przy czym stosunek natężenia przepływu strumienia wodnego roztworu azotanu(V) srebra albo azotanu(V) wapnia do natężenia przepływu strumienia roztworu wodorofosforanu(V) sodu albo węglanu wynosi od 1:0,1 do 1:8, po czym otrzymaną mieszaninę pozostającą w układzie przepływowym poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego, filtruje się, a otrzymany osad przemywa się wodą i suszy.

Stężenie azotanu(V) srebra będącego źródłem jonów srebra wynosi od 50 do 1000 mg/dm³.

Stężenie wodnych roztworów azotanu(V) srebra i azotanu(V) wapnia będących źródłem kationów strącanej soli oraz wodorofosforanu(V) sodu i węglanu sodu będących źródłem anionów strącanej soli wynosi od 1000 do 50 000 mg/dm³.

Stężenie roztworu wodorotlenku sodu wynosi od 0,025 do 0,50 mol/dm³.

Stężenie kwasu wynosi od 0,0005 do 0,06 mol/dm³.

Stosunek molowy kwasu do jonów srebra wynosi od 0,2:1 do 0,8:1.

Czas przebywania mieszaniny w reaktorze wynosi od 60 do 300 s.

Moc mikrofal wynosi od 100 do 600 W.

W przypadku otrzymywania nanomateriałów hybrydowych soli nieorganicznych z nanocząstkami metali, zwłaszcza fosforanu(V) srebra albo węglanu wapnia z nanocząstkami srebra osadzonymi na powierzchni cząstek soli, metoda przewiduje przeprowadzenie następujących etapów: (1) podawanie za pomocą pomp z zadaniem natężeniem przepływu strumienia wodnego roztworu soli będącej źródłem kationów soli strącanej oraz strumienia wodnego roztworu soli będącej źródłem anionów soli strącanej, (2) przepływ mieszaniny przez reaktor mikrofalowy, wewnątrz którego w polu promieniowania mikrofalowego przebiega reakcja strącania soli nieorganicznej, (3) podawanie za pomocą pompy z zadaniem natężeniem przepływu strumienia wodnej mieszaniny roztworu prekursora jonów metalu z roztworem czynnika redukująco-stabilizującego oraz strumienia roztworu wodorotlenku sodu do strumienia pierwszej zawiesiny soli strącanej, (4) przepływ mieszaniny przez reaktor mikrofalowy, wewnątrz którego przebiega redukcja chemiczna jonów metalu osadzających się na powierzchni soli, (5) odbieranie u wylotu reaktora zawiesiny soli nieorganicznej z nanocząstkami metalu, (6) filtracja zawiesiny połączona z przemywaniem osadu, (7) suszenie produktu.

W przypadku nanocząstek srebra okładowanych nanocząstkami soli, metoda przewiduje przeprowadzenie następujących etapów: (1) podawanie za pomocą pompy z zadaniem natężeniem przepływu strumienia wodnej mieszaniny roztworu prekursora jonów metalu z roztworem czynnika redukująco-stabilizującego oraz strumienia roztworu wodorotlenku sodu, (2) przepływ mieszaniny przez reaktor mikrofalowy, wewnątrz którego przebiega redukcja chemiczna jonów metalu w wyniku, którego otrzymuje się nanocząstki metalu, (3) podawanie za pomocą pomp z zadaniem natężeniem przepływu strumienia wodnego roztworu soli będącej źródłem kationów soli strącanej oraz strumienia wodnego roztworu soli będącej źródłem anionów soli strącanej, (4) przepływ zawiesiny przez reaktor mikrofalowy, wewnątrz którego w polu promieniowania mikrofalowego przebiega reakcja strącania soli nieorganicznej, (5) odbieranie u wylotu reaktora zawiesiny soli nieorganicznej z nanocząstkami metalu, (6) filtracja zawiesiny połączona z przemywaniem osadu, (7) suszenie produktu.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład 1

Do reaktora mikrofalowego podawano mieszaninę roztworu azotanu(V) srebra o stężeniu 0,0135 mol/dm³ z roztworem kwasu szikimowego o stężeniu 0,0100 mol/dm³ z natężeniem przepływu mieszaniny 0,288 dm³/h oraz wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 0,050 mol/dm³ z natężeniem 0,124 dm³/h. Moc mikrofal ustawiono na 450 W. Czas przebywania mieszaniny w reaktorze w pierwszym stopniu wynosił 180 s. Do powstałej zawiesiny nanocząstek srebra podawano za pomocą pompy roztwór azotanu(V) srebra o stężeniu 0,110 mol/dm³ z natężeniem przepływu 0,125 dm³/h oraz roztwór

wodorofosforanu(V) sodu o stężeniu $0,056 \text{ mol/dm}^3$ z natężeniem przepływu $0,247 \text{ dm}^3/\text{h}$. Czas przebywania mieszaniny w reaktorze w drugim etapie wynosił 115 s. W wyniku ogrzewania promieniowaniem mikrofalowym otrzymano suspensję składającą się z nanocząstek srebra okludowanych nanocząstkami fosforanu(V) srebra o stężeniu końcowym produktu 3000 mg/dm^3 , o średnim rozmiarze kryształitów ok. 35 nm, w którym stosunek masowy nanocząstek srebra do fosforanu(V) srebra wynosił 0,20.

Przykład 2

Do reaktora mikrofalowego podawano mieszaninę roztworu azotanu(V) srebra o stężeniu $0,0025 \text{ mol/dm}^3$ z roztworem kwasu kawowego o stężeniu $0,0005 \text{ mol/dm}^3$ z natężeniem przepływu mieszaniny $0,433 \text{ dm}^3/\text{h}$ oraz wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu $0,050 \text{ mol/dm}^3$ z natężeniem $0,050 \text{ dm}^3/\text{h}$. Moc mikrofal ustawiono na 100 W. Czas przebywania mieszaniny w reaktorze w pierwszym stopniu wynosił 120 s. Do powstałej zawiesiny nanocząstek srebra podawano za pomocą pompy roztwór azotanu(V) wapnia o stężeniu $0,147 \text{ mol/dm}^3$ z natężeniem przepływu $0,371 \text{ dm}^3/\text{h}$ oraz roztwór węglanu sodu o stężeniu $0,225 \text{ mol/dm}^3$ z natężeniem przepływu $0,247 \text{ dm}^3/\text{h}$. Czas przebywania mieszaniny w reaktorze w drugim etapie wynosił 60 s. W wyniku ogrzewania promieniowaniem mikrofalowym otrzymano suspensję składającą się z nanocząstek srebra okludowanych nanocząstkami węglanu wapnia o stężeniu końcowym produktu 5100 mg/dm^3 , o średnim rozmiarze kryształitów ok. 45 nm, w którym stosunek masowy nanocząstek srebra do węglanu wapnia wynosił 0,02.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nanokrystalicznych materiałów hybrydowych zawierających nanocząstki srebra połączone z matrycą, którą stanowi fosforan(V) srebra albo węglan wapnia, **znamienny tym**, że w strumień wodnej mieszaniny azotanu(V) srebra będącego źródłem jonów srebra i kwasu wybranego z grupy obejmującej kwas galusowy albo kwas elagowy albo kwas taninowy albo kwas szikimowy albo kwas kawowy albo kwas wanilinowy albo kwas kumarynowy albo kwas feralowy, wprowadza się strumień wodnego roztworu wodorotlenku sodu przy czym stosunki natężenia przepływu strumienia mieszaniny azotanu(V) srebra z kwasem do natężenia przepływu strumienia roztworu zawierającego kationy strącanej soli oraz natężenia przepływu strumienia wodorotlenku sodu do natężenia przepływu strumienia roztworu zawierającego kationy strącanej soli wynoszą od 1:0,1 do 1:8 po czym mieszaninę pozostającą w układzie przepływowym poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego, a następnie w strumień zawiesiny wprowadza się strumień roztworu azotanu(V) srebra albo azotanu(V) wapnia będący źródłem kationów strącanej soli oraz strumień wodnego roztworu wodorofosforanu(V) sodu albo węglanu sodu będący źródłem anionów strącanej soli, przy czym stosunek natężenia przepływu strumienia wodnego roztworu azotanu(V) srebra albo azotanu(V) wapnia do natężenia przepływu strumienia roztworu wodorofosforanu(V) sodu albo węglanu sodu wynosi od 1:0,1 do 1:8, po czym otrzymaną mieszaninę pozostającą w układzie przepływowym poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego, filtruje się, a otrzymany osad przemywa się wodą i suszy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie azotanu(V) srebra będącego źródłem jonów srebra wynosi od 50 do 1000 mg/dm^3 .
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stężenie wodnych roztworów azotanu(V) srebra i azotanu(V) wapnia będących źródłem kationów strącanej soli oraz wodorofosforanu(V) sodu i węglanu sodu będących źródłem anionów strącanej soli wynosi od 1000 do $50\,000 \text{ mg/dm}^3$.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że stężenie roztworu wodorotlenku sodu wynosi od $0,025$ do $0,5 \text{ mol/dm}^3$.
5. Sposób według dowolnego z zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że stężenie kwasu wynosi od $0,0005$ do $0,06 \text{ mol/dm}^3$.
6. Sposób według dowolnego z zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że stosunek molowy kwasu do jonów srebra wynosi od 0,2:1 do 0,8:1.
7. Sposób według dowolnego z zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że czas przebywania mieszaniny w reaktorze wynosi od 60 do 300 s.
8. Sposób według dowolnego z zastrz. 1–7, **znamienny tym**, że moc mikrofal wynosi od 100 do 600 W.