

Nowy sposób wytwarzania stałych nanokompozytów metali szlachetnych z matrycą polimerową o właściwościach katalitycznych

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób wytwarzania nanokompozytów metali szlachetnych z matrycą polimerową o właściwościach katalitycznych. W szczególności wynalazek obejmuje nowy sposób wytwarzania nanokompozytów o właściwościach katalitycznych, w których centrami aktywnymi są metale, takie jak srebro, złoto, platyna i pallad, występujące w postaci nanocząstek związanych powierzchniowo lub w całej objętości matrycy, których zawartość może być dowolnie zmieniana w szerokim zakresie stężeń.

Wynalazek ten np. może być wykorzystany podczas przeprowadzania reakcji redukcji p-nitrofenolu do p-aminofenolu.

W literaturze znane są publikacje, w których nanokompozyty metali wytwarzane są w etapie bezpośredniej redukcji jonów metali w obecności matrycy (np. celuloza). W procesach tych w większości przypadków nanocząstki metali nie są związane z matrycą za pomocą silnych/kowalencyjnych wiązań chemicznych, a jedynie elektrostatycznie, przez co znaczna ilość nanoobjektów z nanokompozytu usuwana jest w procesie płukania. Ze względu na fakt występowania gradientu stężenia reduktora oraz zjawiska dyfuzji reduktora z roztworu do wnętrza matrycy niezwykle trudnym jest uzyskanie powtarzalności procesu oraz kontrola rozmiarów uzyskiwanych nanoobjektów (S. Ashraf, Saif-ur-Rehman, F. Sher, Z. M. Khalid, M. Mehmood and I. Hussain, *Cellulose*, 2014, **21**, 395). Dodatkowo w procesach tych praktycznie nie jest możliwe uzyskanie materiałów, które zawierałyby nanoobjekty metaliczne jedynie na powierzchni fazy stałej.

Znane są także metody uzyskiwania nanokompozytów, w których w pierwszym etapie matrycę powierzchniowo lub w całej masie poddaje się chemicznej modyfikacji celem wprowadzenia grup zdolnych do sorpcji nanoobjektów, a w kolejnym etapie wprowadzane są nanoobjekty metaliczne które ulegają chemisorpcji do modyfikowanej matrycy (J Polym Res (2013) 20:33; Journal of Nanomaterials Volume 2012, Article ID 853416, doi:10.1155/2012/853416). Metody te jednak wymagają znacznych ilości związków

służących do modyfikacji powierzchni, a w wielu przypadkach reakcje te są prowadzone w rozpuszczalnikach, takich jak chloroform, chlorek metylenu, izopropanol czy etanol, co w znacznym stopniu podnosi koszty całego procesu, a w szczególności przyczynia się do generowania niebezpiecznych dla środowiska odpadów. Dodatkowo wiele procesów modyfikacji wymaga zmiany warunków reakcji w zależności od matrycy, która ma być poddana procesowi modyfikacji.

W związku z powyższym wynalazek ujawnia nowy sposób wytwarzania nanokompozytów o właściwościach katalitycznych, w których centrami aktywnymi są metale, takie jak srebro, złoto, platyna i pallad, występujące w postaci nanocząstek związanych powierzchniowo lub w całej objętości matrycy, których zawartość może być dowolnie zmieniana w szerokim zakresie stężeń.

Nieoczekiwanie okazało się, że nanocząstki metali, w szczególności złota, srebra, platyny i palladu, których powierzchnia pokryta jest przez ligandy tioalkiloamoniowe wykazują zdolność do szybkiego, samoczynnego, chemicznego wiązania się do powierzchni ciał stałych oraz do wiązania do rozpuszczalnych w wodzie związków wielkocząsteczkowych zawierających w swojej strukturze ugrupowania hydroksylowe, karbonylowe, aldehydowe, karboksylowe lub bezwodniki kwasowe, takie jak poli[cukry], poli[alkohole] czy kopolimery zawierające w swojej strukturze bezwodnik maleinowy. Ze względu na fakt, iż wyżej wymienione poli[strukтуры] wchodzi w skład ścian oraz błon komórkowych organizmów żywych nanocząstki metali, takich jak złoto, srebro, pallad czy platyna, których powierzchnia pokryta jest przez ligandy tioalkiloamoniowe wykazują także zdolność do samoczynnej, szybkiej sorpcji do powierzchni jedno- oraz wielokomórkowych organizmów żywych, takich jak bakterie czy grzyby (drożdże).

Zatem, zgodnie z obecnym wynalazkiem, sposób otrzymywania stałych nanokompozytów metali szlachetnych z matrycą polimerową, o właściwościach katalitycznych, gdzie centrami aktywnymi są metale, takie jak srebro, złoto, platyna lub pallad, występujące w postaci nanocząstek złota, srebra, palladu i platyny, związanych powierzchniowo lub w całej objętości matrycy, których zawartość może być dowolnie zmieniana w szerokim zakresie stężeń, charakteryzuje się tym, że obejmuje następujące etapy:

- a) najpierw wykonuje się syntezę nanocząstek metali szlachetnych, po czym
- b) powierzchnię otrzymanych w etapie (a) nanocząstek metali szlachetnych pokrywa się ligandami tioalkiloamoniowymi, w postaci chlorowodorków, w środowisku kwaśnym, następnie
- c) pokryte ligandami w etapie b) nanocząstki metali szlachetnych łączy się chemicznie w temperaturze pokojowej lub z niektórymi matrycami łączy się w podniesionej temperaturze (70-85°C) np. matryca PVA) poprzez bezpośrednie ich zmieszanie w roztworze wodnym albo z nierozpuszczalnymi w wodzie polocukrami, homo- lub kopolimerami zawierającymi w swojej strukturze układy bezwodnika kwasowego, ugrupowania karboksylowe, karbonylowe, aldehydowe lub hydroksylowe, albo też z rozpuszczalnymi w wodzie polocukrami, polialkoholami jako matrycą polimerową, z wytworzeniem zawierających nanocząstki metaliczne na powierzchni lub w całej objętości nanokompozytów, które potem wydziela się.

Korzystnie, syntezę nanocząstek palladu i platyny z etapu (a) sposobu wykonuje się w obecności cytrynianu litowca, korzystnie cytrynianu trisodowego, i roztworu borowodorku sodu jako reduktora.

Korzystnie, w etapie (b) sposobu powierzchnię nanocząstek złota, palladu i platyny pokrywa się ligandami tioalkiloamoniowymi, poprzez stopniowe wkraplanie, w podniesionej temperaturze, korzystnie od pokojowej do 85°C nanocząstek tych metali do mieszaniny zawierającej kwas chlorowodorowy (solny) oraz odpowiedni ligand tioalkiloamoniowy.

Korzystnie, w etapie (b) tego sposobu powierzchnię nanocząstek srebra pokrywa się poprzez ligandy tioalkiloamoniowe stopniowo wkrapłając w obniżonej temperaturze, korzystnie poniżej 20°C, jeszcze korzystniej od 1 do 15°C, nanocząstki srebra do mieszaniny zawierającej kwas octowy oraz odpowiedni ligand tioalkiloamoniowy.

Korzystnie, w sposobie tym, jako ligandy tioalkiloamoniowe stosuje się ligandy tioalkiloamoniowe o 3-12 atomach węgla w cząsteczce, jeszcze korzystniej wodne roztwory soli chlorowodorku butanoaminiolu, chlorowodorku oktanoaminiolu lub chlorowodorku dodekanoaminiolu, a najkorzystniej chlorowodorek oktanoaminiolu.

Powyżej 12 węgli w łańcuchu występuje problem z rozpuszczalnością ligandu w wodzie

Korzystnie, w etapie (c) sposobu, nanokompozyty wydziela się z mieszanin w procesie

sączenia lub wytrącania, najkorzystniej wytrąca się przy użyciu metanolu lub etanolu.

W sposobie według wynalazku stosuje się od jednego do czterech różnych metali, spośród złota, srebra, palladu i platyny, wchodzących w skład wytwarzanych stałych nanokompozytów na swojej powierzchni lub w całej jej objętości.

Dlatego też, istotną zaletą sposobu według wynalazku jest niewielki koszt surowców, ilościowy charakter stosowanej reakcji oraz prostota jej wykonania. Otrzymane produkty, będące porowatymi ciałami stałymi dają się łatwo wydzielić z mieszanin reakcyjnych poprzez proces sączenia lub wytrącania, a metaliczne centra aktywne zachowują ściśle określoną geometrię charakterystyczną oraz niezmienną w stosunku do użytych nanoobjektów. Dodatkowo istotną zaletą sposobu według wynalazku jest fakt, iż modyfikacja prowadzona jest w środowisku wodnym, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej (70-85°C) i odznacza się wysoką wartością stałej kinetycznej, a także możliwe jest przygotowanie katalizatorów posiadających na swojej powierzchni lub w całej objętości od jednego do nawet czterech różnych metali.

Sposób według wynalazku, nie ograniczając zakresu jego ochrony został bliżej przedstawiony w niżej podanym przykładzie.

Przykład – Sposób syntezy nanokompozytu przez łączenie chemiczne nanocząstek metali szlachetnych z matrycą polimerową

Etap 1 – Synteza nanocząstek srebra, złota, palladu i platyny – redukcja soli tych metali borowodorkiem sodu w obecności cytrynianu trisodowego.

a) Nanocząstki złota

Do kolby Elenmayer'a wprowadza się 100 ml wody, 1 ml wodnego roztworu HAuCl_4 (25 mM) oraz 1 ml wodnego roztworu cytrynianu trisodowego (34 mM). Całość umieszcza się na stoliku mieszadła magnetycznego i intensywnie mieszając dodaje się 1 ml wodnego roztworu borowodorku sodu rozpuszczonego w wodnym roztworze cytrynianu trisodowego ($c_{\text{NaBH}_4}=1,10\text{mg}/1\text{ml}$ cytrynianu trisodowego | $c_{\text{cytrynian trisodowy}} = 34 \text{ mM}$). Całość intensywnie

miesza się przez 60 minut.

b) Nanocząstki srebra

Do kolby Elenmayer'a wprowadza się 30 ml roztworu borowodorku sodu (20 mM) oraz 14 ml wodnego roztworu cytrynianu trisodowego (34 mM). Całość umieszcza się w łaźni woda/lód, a następnie do intensywnie mieszanego roztworu wprowadza się porcjami po 1 ml w odstępach 2 minutowych 20 ml roztworu azotanu (V) srebra (1 mM). Po wprowadzeniu całości roztwór intensywnie miesza się przez kolejną godzinę. Po 2 dniach przechowywania w obniżonej temperaturze (0 – 6°C) uzyskane nanocząstki wykazują stabilność w temperaturze pokojowej przez 6 miesięcy.

c) Nanocząstki palladu

Do kolby Elenmayer'a wprowadza się 6,5 ml wody, 0,78 ml wodnego roztworu K_2PdCl_4 (10 mM) oraz 0,364 ml wodnego roztworu cytrynianu trisodowego (34 mM). W kolejnej kolbie przygotowuje się roztwór borowodorku sodu, w którym do 2,5 ml wody dodaje się 0,55 ml roztworu borowodorku sodu w wodnym roztworze cytrynianu trisodowego ($C_{NaBH_4}=0,751\text{mg}/1\text{ml}$ cytrynianu trisodowego | $C_{\text{cytrynian trisodowy}} = 34 \text{ mM}$) W ostatnim kroku do intensywnie mieszanego roztworu utrzymanego w temperaturze pokojowej wkrapla się – korzystnie z szybkością 0,2 ml/min – przygotowany roztwór borowodorku sodu. Łączna objętość wprowadzonego roztworu borowodorku sodu wynosi 2ml. Całość intensywnie miesza się przez kolejne 5 godzin, a następnie wiruje z szybkością 9000RPM przez 10 minut, dekantując klarowny barwny roztwór nanocząstek palladu. Uzyskane nanocząstki wykazują trwałość w temperaturze pokojowej przez kilka miesięcy.

d) Nanocząstki platyny

Do kolby Elenmayer'a wprowadza się 65 ml wody, 7.8 ml wodnego roztworu K_2PtCl_4 (10 mM) oraz 3,64 ml wodnego roztworu cytrynianu trisodowego (34 mM). W kolejnej kolbie przygotowuje się roztwór borowodorku sodu, w którym do 25 ml wody dodaje się 5,55 ml roztworu borowodorku sodu w wodnym roztworze cytrynianu trisodowego ($C_{NaBH_4}=0,751\text{mg}/1\text{ml}$ cytrynianu trisodowego | $C_{\text{cytrynian trisodowy}} = 34 \text{ mM}$). W ostatnim kroku do intensywnie mieszanego roztworu utrzymanego w temperaturze pokojowej wkrapla się – korzystnie z szybkością 1 kropla/s – przygotowany roztwór borowodorku sodu. Całość

intensywnie miesza się przez kolejne 5 godzin, a następnie wiruje z szybkością 9000RPM przez 10 minut dekantując klarowny barwny roztwór nanocząstek platyny. Uzyskane nanocząstki wykazują trwałość w temperaturze pokojowej przez kilka miesięcy.

Etap 2 – Funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek srebra, złota, platyny i palladu poprzez ligandy tioalkiloamoniowe.

Jako ligandy tioalkiloamoniowe stosowano wodne roztwory soli chlorowodoru butanoaminiolu, chlorowodoru oktanoaminiolu lub chlorowodoru dodekanoaminiolu, których syntezę ujawniono w polskim zgłoszeniu wynalazku o nr P-402057.

a) Funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek złota

Do fiołki wprowadzono 2 ml wody, 171 μ l roztworu ligandu tioalkiloamoniowego w postaci chlorowodoru o stężeniu (10mM) oraz 96 μ l mianowanego roztworu kwasu solnego (0,8M). Zawartość fiołki intensywnie mieszając ogrzano do temperatury 70°C i zaczęto stopniowo wprowadzać, korzystnie z szybkością 1 kropla/s, 20 ml roztworu nanocząstek złota uzyskanych w etapie 1. Po wprowadzeniu całości zawartość fiołki intensywnie mieszaną utrzymywano w temperaturze 70°C przez kolejną godzinę. Stabilność uzyskanych obiektów przechowywanych w temperaturze pokojowej wynosi do 3 miesięcy.

b) Funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek srebra

Do fiołki wprowadzono 1 ml wody, 50 μ l lodowatego kwasu octowego oraz 50 μ l roztworu ligandu tioalkiloamoniowego w postaci chlorowodoru (10mM). Zawartość fiołki intensywnie mieszając wstawiono do łaźni woda/lód, a po ochłodzeniu dodano 5 ml roztworu nanocząstek srebra uzyskanych w etapie 1. Fiołkę utrzymywano w łaźni woda/lód przez kolejne 10 minut, a następnie dodano 150 μ l wodnego roztworu kwasu askorbinowego (10mM). Trwałość uzyskanych obiektów do 4 dni w temperaturze 1-10°C.

c) Funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek platyny oraz palladu

Do fiołki wprowadzono 2,2 ml wody, 106 μ l mianowanego roztworu kwasu solnego (0,8M) oraz 190 μ l roztworu ligandu tioalkilamoniowego w postaci chlorowodoru (10mM). Zawartość fiołki intensywnie mieszaną ogrzano do temperatury 70°C i zaczęto stopniowo dodawać z szybkością 0,5 ml/min – roztwór nanocząstek platyny lub palladu uzyskanych w etapie 1. Całkowita objętość wprowadzonych nanocząstek platyny lub palladu wynosiła 1-2ml. Po wprowadzeniu całego substratu zawartość fiołki intensywnie mieszaną utrzymywano w temperaturze 70°C przez kolejne kilka minut. Trwałość uzyskanych obiektów przechowywanych w temperaturze pokojowej wynosi do 3 miesięcy.

Ze względu na fakt iż uzyskane w etapie 2 nanocząstki złota, srebra, palladu i platyny posiadają na swojej powierzchni ligandy o zbliżonej strukturze chemicznej co czyni je niezdolnymi do wzajemnej reakcji chemicznej w oparciu o poniższe przykłady możliwe jest przygotowanie katalizatorów posiadających na swojej powierzchni lub w całej objętości od jednego do nawet czterech różnych metali.

Etap 3 – Sposób otrzymywania homo- lub heterometalicznych nanokompozytów o właściwościach katalitycznych

a) Pokrywanie powierzchni poli[sacharydów] nanocząstkami złota, srebra, palladu, platyny lub ich mieszaniną o dowolnym składzie

Do 5ml wodnego roztworu nanocząstek złota, srebra, palladu, platyny lub mieszaniny w/w metali o dowolnym składzie, których powierzchnię pokryto przy użyciu ligandów tioalkilamoniowych (etap 2) wprowadzono 0,5g skrobi (opcjonalnie watę lub papier). Zawartość fiołki wstrząśnięto, a następnie pozostawiono na 3 minuty celem sedymentacji. Uzyskano klarowny bezbarwny roztwór. Na dnie naczynia pozostała warstwa skrobi barwy różowo-czerwonej w przypadku zastosowania nanocząstek złota, żółtej w przypadku użycia nanocząstek srebra, szarej w przypadku zastosowania nanocząstek palladu lub platyny. Roztwór zdekantowano z nad osadu, i dodano kolejną porcję wodnego roztworu nanocząstek. Całość ponownie wstrząśnięto i po sedymentacji osadu, ponownie zdekantowano. Powyższe czynności wykonywano do czasu, gdy po sedymentacji skrobi uzyskany klarowny roztwór wykazywał zabarwienie świadczące o obecności w nim

nanocząstek metalicznych. W kolejnym kroku całość przesączono, a zawartość sączka przemyto 3-krotnie 10 ml metanolu i suszono w temperaturze 55°C przez 3 godziny a następnie w temperaturze 90°C przez kolejne 12 godzin.

b) Otrzymywanie katalizatorów polisacharydowych zawierających nanocząstki złota, srebra, palladu, platyny lub mieszaninę tych metali o dowolnym składzie w całej objętości

Do 20 ml wody destylowanej ogrzanej do temperatury 85°C dodano 2 ml wodnej zawiesiny skrobi o stężeniu 0,1g/1ml zimnej wody. Całość intensywnie mieszając utrzymywano w temperaturze 85°C przez kolejne 40 minut. W następnym kroku roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano 10 ml wodnego roztworu nanocząstek złota, srebra, palladu, platyny - lub mieszaninę w/w metali o dowolnym składzie - uzyskanego w etapie 2. Całość intensywnie mieszano przez kolejne 10 minut, a następnie dodano 30 ml metanolu celem wytrącenia uzyskanego materiału. W kolejnym kroku roztwór przesączono, a osad na sączku przemyto 3-krotnie 50ml zimnej wody destylowanej oraz 30 ml metanolu. Całość wstawiono do suszarki i suszono początkowo w temperaturze 50°C przez 3 godziny a następnie w temperaturze 90°C przez kolejne 12 godzin.

c) Otrzymywanie katalizatorów poli[alkoholowych] zawierających w swojej strukturze nanometaliczne centra katalityczne

Do fiolki wprowadzono 20 ml roztworu nanocząstek złota, palladu, platyny - lub mieszaninę nanocząstek w/w metali o dowolnym składzie - uzyskanego w etapie 2 oraz 0,4ml roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,8M. Całość intensywnie mieszając ogrzano do temperatury 70°C i dodano 2,5g polialkoholu winylowego. Całość intensywnie mieszając utrzymywano w temperaturze 70°C przez kolejne 30 minut. Zawartość fiolki barwy czerwono-bordowej w przypadku zastosowania nanocząstek złota, lub żółto-szarej w przypadku użycia nanocząstek platyny lub palladu, ochłodzono do temperatury pokojowej, a następnie zwirowano (9000RPM/15 minut). Do kolejnej fiolki wprowadzono 10 ml metanolu, a następnie zaczęto wkraplać 0,5ml roztworu nanocząstek w polialkoholu winylowym celem wytrącenia nanokompozytu. W kolejnym kroku całość przesączono, a osad na sączku przemyto kilkukrotnie metanolem i pozostawiono do suszenia w temperaturze 55°C przez 12 godzin.

Ze względu na fakt iż nanocząstki srebra, których powierzchnia pokryta jest przez ligandy tioalkiloamoniowe ulegają degradacji w podwyższonej temperaturze a także pod wpływem

dotatku kwasu solnego powyższa procedura dla tych nanoobjektów wygląda następująco.

Do fiolki wprowadzono 2,5g polialkoholu winylowego oraz 20 ml wody. W kolejnym kroku całość umieszczono na stoliku mieszadła magnetycznego i intensywnie mieszając ogrzano do temperatury 70°C. Całość utrzymywano w tym stanie przez kolejne 30 minut. Następnie roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej i poddano wirowaniu (9000RPM/10minut) uzyskując klarowny, lepki roztwór polialkoholu winylowego w wodzie. Do kolejnej fiolki wprowadzono 10 ml nanocząstek srebra uzyskanych w etapie 2 a następnie dodano 5 ml wodnego roztworu polialkoholu winylowego zakwaszonego 10µl lodowatego kwasu octowego. Całość intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 10 minut. Do kolejnej fiolki wprowadzono 10 ml metanolu, a następnie zaczęto wkraplać 0,5ml roztworu nanocząstek w polialkoholu winylowym celem wytrącenia nanokompozytu. W kolejnym kroku całość przesączono, osad na sączku przemyto kilkukrotnie metanolem i pozostawiono do suszenia w temperaturze 55°C przez 12 godzin.

d) Otrzymywanie katalizatorów homo- oraz kopolimerowych zawierające w swojej strukturze układy bezwodnika kwasowego lub grupy funkcyjne takie jak hydroksylowe, karbonylowe, aldehydowe, karboksylowe

Do fiolki wprowadzono w postaci proszku 0.1 g kopolimeru naprzemiennego zawierającego w swojej strukturze układ styrenu oraz bezwodnika maleinowego. W kolejnym kroku do fiolki wprowadzono 10 ml nanocząstek złota, srebra, palladu, platyny lub mieszaninę w/w nanoobjektów o dowolnym składzie uzyskanego w etapie 2. Zawartość fiolki pozostawiono w temperaturze pokojowej na 20 godzin. Zaobserwowano, zmianę barwy polimerowego proszku charakterystyczną dla użytych nanocząstek. W kolejnym kroku całość przesączono i przemyto kilkukrotnie 10 ml wody, a następnie 15 ml metanolu i pozostawiono do suszenia w temperaturze 55°C przez 12 godzin.

e) Sorpcja nanocząstek złota, srebra, palladu, platyny lub mieszaniny w/w metali o dowolnym składzie do powierzchni jednokomórkowych organizmów żywych na przykładzie drożdży

Do fiolki wprowadzono 0,22g drożdży w postaci liofilizatu a następnie dodano 10ml wodnego roztworu sacharozy – korzystnie 5%. Całość wstawiono do ciepłarki, korzystnie o temperaturze 36°C na 30 minut. W kolejnym kroku do roztworu dodano 15ml roztworu

nanocząstek, srebra, złota, palladu, platyny lub mieszaniny w/w metali o dowolnym składzie uzyskanych w etapie 2 i całość ponownie wstawiono do cieplarki na 12 godzin. Zaobserwowano, całkowite odbarwienie roztworu. Na dnie fiołki znajdował się osad drożdży o barwie charakterystycznej dla użytych nanocząstek metali.

Michalina Iwan, Tomasz Andryszewski i Jakub Sęk są stypendystami programu TEAM Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej – Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego. Temat projektu: „Self-assembled two- and three-dimensional nanocomposites” (TEAM/2010-6/4).