

Sposób syntezy nanocząstek metali

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy metali, zwłaszcza srebra, złota, miedzi czy też cyrkonu.

Sposób ten należy do nanotechnologii, która znajduje zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki i daje realne możliwości poprawy jakości ludzkiego życia: można ją wykorzystać między innymi w następujących dziedzinach: motoryzacji, 5 medycynie, chemii, farmacji, optyce, technologiach informatycznych, elektronice, biotechnologii, żywności, energetyce czy też w budownictwie, a nawet w rekreacji.

Ze względu na swoje niewielkie rozmiary nanocząstki mają całkowicie inne 10 własności fizyko-chemiczne niż materiały o takim samym składzie, ale większych wymiarach. Taka właściwość skutkuje zmianą zachowania się nanocząstek pod wpływem sił zewnętrznych, a także zwiększa między innymi ich reaktywność chemiczną czy biologiczną. Wpływa także na własności elektryczne i optyczne. Niewielkie rozmiary nanocząstek pozwalają na przenikanie naturalnych barier 15 ochronnych organizmów żywych oraz ich wnikanie przez skórę, układ oddechowy, pokarmowy, a w konsekwencji odkładanie się ich w różnych narządach.

Antybiotykoterapia jest rozpowszechniona w codziennym życiu. W związku z tym zjawiskiem mikroorganizmy wypracowały swoistą lekoodporność, a co się z tym wiąże infekcje przez nie powodowane są trudniejsze do pokonania przez 20 organizm. Nanotechnologia stwarza nowe możliwości w tej dziedzinie wykorzystując między innymi pierwiastki, które mają potwierdzone własności przeciwbakteryjne na przykład srebro, złoto, miedź.

Przykładowo: nanocząstki srebra cieszą się największym zainteresowaniem, ponieważ tworzą jednorodne i stabilne struktury dodatkowo wykazujące 25 własności przeciwbakteryjne, przeciwgrzybiczne oraz przeciwwirusowe.

25 Toksyczne działanie nanosrebra na drobnoustroje polega głównie na rozrywaniu
błon komórkowych, denaturacji białka, wytwarzaniu wolnych rodników tlenowych,
zakłócaniu i hamowaniu replikacji DNA oraz ekspresji białek i enzymów
wchodzących w skład łańcucha oddechowego. Nanocząstki srebra są również
30 szybką identyfikację komórek nowotworowych i podjęcie leczenia w początkowym
stadium choroby.

Nanocząstki złota ze względu na możliwość nadawania im różnych kształtów
oraz łatwość przyłączania dodatkowych ligandów są wykorzystywane do
obrazowania komórek nowotworowych, a także w terapii fotochemicznej
35 wykorzystującej ukierunkowane promieniowanie elektromagnetyczne. Nanocząstki
takie dostarczają farmaceutyki do ściśle określonych miejsc w organizmie
zwiększając w ten sposób efektywność stosowanej terapii. Nanocząstki złota
gromadzą się w miejscu występowania guza i absorbują promieniowanie
jonizujące, dzięki temu możliwe jest zastosowanie mniejszych dawek
40 promieniowania chroniąc prawidłową tkankę.

Nanocząstki miedzi stosowane są jako środek przeciwbakteryjny pomimo
faktu, że właściwości te są mniejsze niż nanocząstek srebra. Dodatkowo
nanocząstki miedzi wykazują znaczne właściwości przeciwwirusowe, co zostało
potwierdzone badaniami przeciwko wirusowi grypy typu A oraz wirusa SARS.
45 Ponadto nanocząstki miedzi, dzięki dobrej rozpuszczalności w środowisku
o niskim pH, wykazują działanie przeciwnowotworowe na komórki raka szyjki
macicy hamując ich proliferację.

Przeprowadzone do tej pory, na skalę światową, badania dotyczące syntezy
nanocząstek metali skupiają się tylko na dwóch pierwiastkach: srebrze i złocie.
50 Pozostałe metale należące do grupy „szlachetnych” są w trakcie dokładnego
badania. Ze względu na dostępność na rynku odpowiednich odczynników,
w przeważającej mierze prowadzi się badania dotyczące syntezy nanocząstek
srebra, chociaż z medycznego punktu widzenia srebro nie wpływa w sposób
znaczący na organizmy żywe.

55 Z każdym dniem pojawiają się nowe artykuły opisujące metody otrzymywania
nanocząstek („green synthesis”) na przykład Ch. Jayaseelan, A.A. Rahuman,
Parasitology Research, 2012, 111, 1369. Takie sposoby polegają głównie na
otrzymaniu ekstraktów z roślin lub ich części, przy czym najczęściej

wykorzystywane są rośliny, które wykazują działanie przeciw chorobowe,
60 a następnie w odpowiednich warunkach temperaturowych oraz czasami
ciśnieniowych dodawana jest sól metali. Po zakończeniu etapów składających się
na proces rozpuszczania soli, czyli mieszania, ogrzewania, dodawania kolejnych
czynników, przeprowadzone zostają czynności chemiczne mające na celu
75 wyizolowanie z całego składu mieszaniny syntezowanych nanocząstek. Kolejnym
etapem badań nad nanostrukturami jest ich identyfikacja, badanie kształtu
i rozmiaru oraz próba określenia lub wyznaczenia mechanizmu reakcji. Etap ten
jest na tyle skomplikowany, że w znacznej liczbie przypadków naukowcy nie są
w stanie go rozszyfrować. Powodem powstawania takiego problemu jest
specyficzne środowisko, w jakim prowadzone są syntezy. Składy ekstraktów
70 roślinnych nie są poznane w 100%. Najczęściej poznanych jest kilka czy
kilkanaście związków chemicznych występujących w roślinach, które wykazują
działanie farmakologiczne lub są aktywne chemicznie, zaś pozostałe traktowane są
jako zanieczyszczenie.

Izolacja nanocząstek z roztworu najczęściej przeprowadzana jest jako proces
75 suszenia lub spalania, w wyniku których ostateczną pozyskaną formą są
nanodrobiny o różnych rozmiarach. Oprócz nanocząstek, pod wpływem takich
procesów, utlenieniu podlegają wszystkie składniki mieszaniny reakcyjnej.
Następnie przeprowadza się charakterystykę fizyko-chemiczną nanocząstek:
sprawdzenie rozkładu wielkości, spektrometrię UV-Vis, XRD, zdjęcia
80 mikroskopowe i tym podobne. Tylko niewiele publikacji oprócz standardowych
danych morfologicznych przedstawia próby rozszyfrowania mechanizmu
powstawania nanocząstek, a jeżeli już to głównie na zasadzie czysto poglądowej.

Przedstawione dotychczas propozycje z wykorzystaniem środowiska
naturalnego są alternatywą dla metod chemicznych do syntezy nanocząstek.
85 Metody chemiczne bazują w głównej mierze na rozpuszczalnikach organicznych
oraz substratach, które są toksyczne dla środowiska, w najlepszym wypadku silnie
trujące. Nowa ścieżka metod wykorzystująca naturalne reduktory pozwala na
wyeliminowanie toksyn jako pozostałości poprodukcyjnych w syntezie
nanocząstek.

90 Wadą tego procesu jest jednak brak możliwości poznania mechanizmu
tworzenia nanostruktur. Przygotowując ekstrakt roślinny jako środowisko reakcji,
jak już wyżej wspomniano, nie jesteśmy w stanie zbadać w 100% jego składu.

Najczęściej zidentyfikowanych jest kilka związków o domniemanej lub potwierdzonej aktywności czy to farmakologicznej czy redukcyjnej. Na tej wiedzy
95 bazują naukowcy, którzy do ekstraktu roślinnego dodają sole metalu co w efekcie prowadzi do powstania nanodrobin. Obecność ich jest potwierdzana szeregiem badań spektralnych: XRD, AFM, UV-Vis i tym podobnych. Nanocząstki otrzymane takimi metodami najczęściej bardzo szybko aglomerują, nie mają jednakowych wymiarów (podaje się ich bardzo szerokie zakresy dochodzące do
100 kilkudziesięciu nanometrów), nie da się w prosty sposób wyizolować nanocząstek z pozostałego roztworu, a ponadto otrzymane tymi sposobami nanocząstki nie mają selektywnych kształtów – bardzo często są to twory amorficzne o kształcie zbliżonym do kulistego.

W amerykańskim opisie patentowym nr US 9359265 B2 pt.: „Plant nutrient
105 coated nanoparticles and methods for their preparation and use” przedstawiono przykłady syntezy nanonawozów, które zawierają sposoby naniesienia składników pokarmowych roślin na rdzenie nanometaliczne. Niektóre ze sposobów przewidują wytworzenie nanonawozów poprzez powlekanie, warstwą co najmniej jednego składnika odżywczego rośliny, gotowych już nanocząstek o znanych wymiarach.
110 Sposobów takiej syntezy jest co najmniej kilka: na przykład można wymieszać ze sobą sól metalu i substancje odżywcze, oba w środowisku wodnym, otrzymując roztwór, z którego po dodaniu środka redukcyjnego otrzyma się gotowy produkt w postaci rdzenia metalicznego i otoczonego środkiem odżywczym dla roślin w rozmiarze nano. Dzięki takiemu pomysłowi możliwe jest niwelowanie niedoboru
115 niezbędnych substancji pokarmowych roślin jak na przykład boru.

W patencie nr US 9428399 B1 – „Synthesis of nanoparticles of metals and metal oxides using plant seed extract” przedstawiona jest synteza nanocząstek metali i tlenków metali z użyciem ekstraktu z nasion *Trigonella foenum-graecum*, która obejmuje wykonanie roztworu zawierającego jony metalu, ekstraktu
120 roślinnego z nasion, dodatku środka redukcyjnego, łączenie roztworów, mieszanie w temperaturze pokojowej celem uzyskania nanocząstek metali takich jak srebro, złota, cynku.

Patent nr US20100200501 A1 – „Green synthesis of nanoparticles using plant extracts and use thereof” dotyczy sposobów wytwarzania i zastosowania
125 nanocząstek metali syntezowanych technikami „zielonej syntezy”. W dokumencie tym zawarte są metody syntezy nanocząstek metali utworzonych z roztworów

ekstraktów roślinnych oraz ich możliwość zastosowania w usuwaniu zanieczyszczeń z gleby i wód gruntowych.

130 Prawie wszystkie patenty i zgłoszenia patentowe odnoszą się do sposobów syntezy nanocząstek metali w ekstraktach roślinnych wykonywanych albo z całej rośliny albo z jej fragmentu. Nie spotkano się z doniesieniem dotyczącym próby syntezy nanocząstek w glebie i/lub jej ekstraktach.

Pierwsze obserwacje dotyczące możliwego sposobu bronienia się przyrody
135 przed metalami ogólnie i przekształcenia ich w nanocząstki syntezowane w glebie zaobserwowali S.M. Radomkii i współpracownicy. Swoje badania przedstawili w pracy „Nanoparticles of Noble Metals in Peat of the Upper and Middle Amur Region”, *Doklady Earth Sciences*, 2009, 426, 4, 620-622. Autorzy stwierdzili, że w rejonie rzeki Amur, w części górnej i środkowej, torfowiska zawierają dość
140 znaczne ilości nanocząstek. Stwierdzili, że specyfika ziemi torfowej pozwala na odkładanie się właśnie w takiej formie zanieczyszczeń metalicznych. Uściślono także, że im wyższe stężenie tlenków metali, tym środowisko jest bardziej toksyczne dla roślin. Z kolei dla nanocząstek metali nie obserwowano takiej zależności.

145 Te obserwacje zainspirowały do badań nad nowym sposobem syntezy nanocząstek metali w środowisku ekstraktów torfowych, który zgodnie z wynalazkiem polega na tym, że w pierwszym etapie otrzymuje się ekstrakt torfowy zawierający kwasy humusowe poprzez utworzenie roztworu torfu zawierającego wymienione kwasy w ilości co najmniej 5 g na 1 kg użytego torfu,
150 w wodzie dejonizowanej w stosunku od 0,1:1 do korzystnie 1:1 jednostek masy, wspomagając tą operację wstrząsaniem, z którego korzystnie po ogrzaniu do temperatury 90°C przez minimum 15 minut separuje się ekstrakt od nierozpuszczalnych resztek, a następnie zatęża się go najlepiej do połowy, po czym w kolejnym etapie wprowadza się do niego rozpuszczalne w wodzie sole metali
155 korzystnie w formie ciekłej, z których będą syntetyzowane nanocząstki, w ilości od 0,25 g do 5 g na litr ekstraktu i po wymieszaniu pozostawia się w suchym i ciemnym pomieszczeniu w celu powstania nanocząstek metalu.

Korzystnym jest by jako sole do otrzymanego ekstraktu wprowadzać sól AgNO_3 lub CuSO_4 lub $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ lub HAuCl_4 .

160 Sposób syntezy nanocząstek metali zgodny z wynalazkiem jest znacznie mniej toksyczny i zanieczyszczający środowisko. W celu redukcji jonów metali do formy

obojętnej wykorzystuje się tylko ekstrakty torfowe zawierające kwasy humusowe. Dzięki obecności tych związków nie potrzeba wprowadzać chemikaliów do mieszaniny reakcyjnej oraz nie potrzeba marnować nakładów energetycznych i finansowych na utylizację niebezpiecznych substancji poreakcyjnych. Porównując
165 inne sposoby z grupy „green synthesis” nowy sposób jest jednym z nielicznych pod względem stosowania niewielkich ilości chemikaliów.

Przedmiot wynalazku niżej przedstawiono w przykładach jego realizacji.

Przykład 1

170 W celu otrzymania nanocząstek srebra rozpocząć należy od wytworzenia ekstraktu torfowego, w którym powstają nanocząstki. Aby synteza przebiegła efektywnie, należy użyć torf o zawartości od 5 g do 150 g kwasów humusowych na 1 kg torfu.

Ekstrakt torfowy przygotowuje się poprzez zadanie 0,5 kg torfu wodą
175 destylowaną w stosunku 1:1. Tak przygotowaną zawiesinę zamyka się szczelnie w naczyniu szklanym i umieszcza na wytrząsarce orbitalnej. W kolejnym kroku oddziela się nierozpuszczalne, stałe, duże fragmenty torfu na sicie o rozmiarze oczek 0,02 mm, a pozostały roztwór na bibule filtracyjnej jakościowej o średniej szybkości sączenia. Następnie otrzymany ekstrakt zatęża się do połowy objętości.
180 Do tak otrzymanego ekstraktu dodaje się w postaci roztworu nasyconego, rozpuszczalną w wodzie sól srebra – AgNO_3 w ilości 2,5 g. Po dodaniu soli roztwór należy wymieszać ustawiając go na wytrząsarce orbitalnej o małej szybkości – 50 obr./min przez 15 min. Po całkowitym wymieszaniu roztworu naczynie, w których prowadzona jest synteza szczelnie zamyka się i umieszcza
185 w suchym i ciemnym miejscu. Czas syntezy nanocząstek srebra wynosi od 1 do 4 tygodni. Uznaje się ją za zakończoną w momencie, gdy na dnie naczynia reakcyjnego widoczny jest puszysty osad unoszący się w roztworze do połowy jego objętości. Roztwór reakcyjny ma zmienioną barwę – nanocząstki srebra po zakończeniu syntezy mają kolor niebiesko-szary, cały roztwór reakcyjny składa się
190 z dwóch faz: osadu unoszącego się przy dnie naczynia oraz klarownej, bezbarwnej cieczy. Nanocząstki srebra syntezowane sposobem zgodnym z wynalazkiem zachowują swoją stabilność i właściwości tylko w roztworze wodnym, w którym muszą być przechowywane do czasu ich wykorzystania. Rozmiar otrzymanych w niniejszym przykładzie nanocząstek srebra wynosi 30 nm.

Przykład 2

Analogicznie jak w przykładzie 1 w celu otrzymania nanocząstek miedzi rozpocząć należy od wytworzenia ekstraktu torfowego, w którym powstają nanocząstki. Aby synteza przebiegła efektywnie, należy użyć torf o zawartości od
200 5 g do 150 g kwasów humusowych na 1 kg torfu.

Ekstrakt torfowy przygotowuje się tak jak w przykładzie 1. Do tak otrzymanego ekstraktu dodaje się w postaci roztworu nasyconego, rozpuszczalną w wodzie sól miedzi – CuSO_4 , w ilości 5 g. Po dodaniu soli roztwór należy wymieszać ustawiając go na wyrzășarce orbitalnej na małej szybkości -
205 50 obr./min przez 15 min. Po całkowitym wymieszaniu roztworu naczynie, w którym prowadzona jest synteza szczelnie zamyka się i umieszcza w suchym i ciemnym miejscu. Czas syntezy nanocząstek miedzi wyniôsł 1 tydzień. Syntezę uznaje się za zakończoną w momencie, gdy na dnie naczynia reakcyjnego widoczny jest puszysty osad unoszący się w roztworze do połowy jego objętości.
210 Roztwór reakcyjny ma zmienioną barwę – nanocząstki miedzi są rudo-brunatne, cały roztwór reakcyjny składa się z dwóch faz: osadu unoszącego się przy dnie naczynia oraz klarownej jasnoniebieskiej cieczy. Nanocząstki miedzi syntezowane sposobem zgodnym z wynalazkiem zachowują swoją stabilność i właściwości tylko w roztworze wodnym, w którym muszą być przechowywane do czasu ich
215 wykorzystania. Rozmiar otrzymanych w tym przykładzie nanocząstek miedzi wyniôsł 100 nm.

Przykład 3.

Podobnie jak we wcześniej przedstawionych przykładach w celu otrzymania
220 nanocząstek cyrkonu rozpocząć należy od wytworzenia ekstraktu torfowego, w którym powstają nanocząstki. Aby synteza przebiegła efektywnie, należy użyć torf o zawartości od 5 g do 150 g kwasów humusowych na 1 kg torfu.

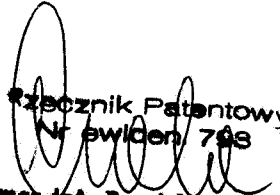
Ekstrakt torfowy przygotowuje się tak samo jak w przykładzie 1. Do tak otrzymanego ekstraktu dodaje się w postaci roztworu nasyconego, rozpuszczalną
225 w wodzie sól cyrkonu – $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ w ilości 2,5 g. Po dodaniu soli roztwór miesza się na wyrzășarce orbitalnej na małej szybkości - 50 obr./min przez 15 minut. Po całkowitym wymieszaniu roztworu naczynie, w którym prowadzona jest synteza szczelnie zamyka się i umieszcza w suchym i ciemnym miejscu. Czas syntezy nanocząstek cyrkonu wynosi 1 dzień. Syntezę uznaje się na zakończoną

230 w momencie, gdy na dnie naczynia reakcyjnego widoczny jest puszysty osad unoszący się w roztworze do połowy jego objętości. Roztwór reakcyjny ma zmienioną barwę – nanocząstki cyrkonu są pomarańczowo-białe, cały roztwór reakcyjny składa się z dwóch faz: osadu unoszącego się przy dnie naczynia oraz
235 klarownej jasnożółtej cieczy. Nanocząstki cyrkonu syntezowane w tym przykładzie zachowują swoją stabilność i właściwości tylko w roztworze wodnym, w którym muszą być przechowywane do czasu ich wykorzystania. Rozmiar otrzymanych nanocząstek cyrkonu wyniósł 100 nm.

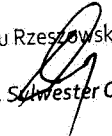
Przykład 4.

240 Tak jak we wcześniej przedstawionych przykładach w celu otrzymania nanocząstek złota rozpocząć należy od wytworzenia ekstraktu, w którym powstają nanocząstki. Aby synteza przebiegła efektywnie, należy użyć torf o zawartości od 5 g do 150 g kwasów humusowych na 1 kg torfu.

Ekstrakt torfowy przygotowuje się tak jak we wcześniej opisanych
245 przykładach. Do tak otrzymanego ekstraktu dodaje się w postaci stałej, rozpuszczalny w wodzie kwas chlorozłotawy – $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ w ilości 2,5 g. Po dodaniu kwasu roztwór należy wymieszać ustawiając na wytrząsarce orbitalnej na małej szybkości - 50 obr./min przez 15 minut. Po rozpuszczeniu kwasu naczynie, w którym prowadzona jest synteza szczelnie zamyka się i umieszcza w suchym
250 i ciemnym miejscu. Czas trwania syntezy wyniósł 1 tydzień. Syntezę uznaje się za zakończoną w momencie, gdy na dnie naczynia reakcyjnego widoczny jest puszysty osad unoszący się w roztworze do połowy jego objętości. Roztwór reakcyjny ma zmienioną barwę – nanocząstki złota są pomarańczowo-czerwone, cały roztwór reakcyjny składa się z dwóch faz: osadu unoszącego się przy dnie
255 naczynia oraz klarownej, bezbarwnej cieczy. Nanocząstki złota syntezowane zgodnie z tym przykładem zachowują swoją stabilność i właściwości tylko w roztworze wodnym, w którym muszą być przechowywane do czasu ich wykorzystania. Rozmiar otrzymanych nanocząstek złota w tym przykładzie wyniósł 100 nm.

Rzecznik Patentowy
nr ewidencji 798

mgr inż. Bronisław Trajka

691560040
UNIwersytet Rzeszowski
ul. Rejtana 16 C, 35-959 Rzeszów
tel. 017 872 10 00

Rektor
Uniwersytetu Rzeszowskiego

prof. dr hab. Sławoмир Czopek