RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **205765**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **377546**

(51) Int.Cl.
C25B 1/00 (2006.01)
C01G 5/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **10.10.2005**

(54) **Sposób otrzymywania nanocząstek srebra**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
16.04.2007 BUP 08/07

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.05.2010 WUP 05/10

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA, KRAKÓW, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
BARBARA STYPUŁA, KRAKÓW, PL
MARIA STAROWICZ, KRAKÓW, PL
JACEK BANAŚ, WIĘCKOWICE, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Kopta Barbara
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica

PL 205765 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanocząstek srebra, znajdujących zastosowanie do produkcji antyseptycznych materiałów, opatrunków medycznych, materiałów o specyficznych właściwościach elektrycznych, optycznych i innych.

Nanocząstki srebra i innych metali szlachetnych .otrzymywano najczęściej podczas chemicznej redukcji wodnych roztworów soli, za pomocą monohydratu hydrazyny lub borowodorku sodu w obecności surfaktantów. Proces redukcji srebra z roztworów wodnych soli za pomocą hydrazyny prowadzono w obecności aniliny jako surfaktanta lub za pomocą cytrynianu sodu w obecności 2-nitroaniliny, w temperaturze 30-40°C lub w warunkach refleksu. Kształt i wielkość nanocząstek zmieniały się w zależności od rodzaju i stężenia surfaktantów oraz temperatury (od ok. 20 do ok. 550 nm)

Z amerykańskiego opisu patentowego nr 4 539 041 znany jest sposób otrzymywania nanostrukturalnych cząstek metali i tlenków poprzez redukcję soli, tlenków, hydroksytlenków w polialkoholach. Proces ten przebiega w następujących etapach: natychmiastowe całkowite rozpuszczanie, redukcja rozpuszczonych substancji przez rozpuszczone alkohole, nukleacja i wzrost cząstek.

Z opisu patentowego 170772 pt „Sposób otrzymywania proszku srebrowego, palladowego i palladowo-srebrowego" polega na tym, że do wodnego roztworu rozpuszczalnej w wodzie soli srebra lub palladu lub ich mieszaniny dodaje się wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego, gliceryny i izopropanolu, po czym otrzymany proszek wyodrębnia się z roztworu. Sposób ma zastosowanie w przemyśle chemicznym, ceramicznym lub elektronicznym.

Z opisu patentowego CN 1557163 znany jest proces produkcji antyseptycznego nanoproszku metalicznego srebra, który charakteryzuje się tym, że roztwór zawierający nanocząstki srebra otrzymano z metalicznego srebra, kwasu azotowego i poliglikolu jako głównych materiałów i uwodnionej hydrazyny jako reduktora oraz odpowiednia ilość substancji powierzchniowo czynnych, proszek po wysuszeniu zawierał 60-90% srebra. Proces ten jest prosty, łatwy do przeprowadzenia, charakteryzuje się niskim kosztem i łatwą aplikacją do przemysłowej produkcji. Preparowany nanoproszek srebra nie ulega koagulacji i posiada rozmiary od 10 do 100 nm. Antyseptyczny nanoproszek sreba może być stosowany do produkcji antyseptycznych materiałów, tworzyw, materiałów ceramicznych, farb, opatrunków medycznych i innych. Z opisu patentowego CN 1557880 znany jest proces wytwarzania kompozytu proszkowego wieloskładnikowego, na bazie proszku srebra. Mieszano wodne roztwory azotanu srebra, cynku żelaza i miedzi i dodawano odpowiednie ilości substancji powierzchniowo czynnych oraz uwodnionej hydrazyny. Przez mieszanie otrzymano roztwór wieloskładnikowy nanocząstek. Z roztworu poprzez dezaktywację separację, mycie i suszenie otrzymano multiproszek zawierający 40-99,6%. Zaletą wynalazku są wymiary cząstek 10-100 nm, homogeniczność i zmienność składu kompozytu. Nanokompozytowy proszek wieloskładnikowy na bazie srebra posiada wiele zastosowań, może być używany jako antyseptyczny proszek, specjalnych materiałów przewodzących itp.

Istota wynalazku polega na tym, że roztwarza się srebro podczas potencjostatycznej lub galwanostatycznej polaryzacji anodowej w alkoholowych roztworach soli, korzystnie chloranach VII i azotanach V przy stężeniu soli w roztworze 0,01-0,1 mi potencjałach anodowych równych i wyższych od 0,8 V względem elektrody NEW lub gęstości prądu anodowego równych lub większych od 0,5 mA/cm^2 otrzymując roztwór koloidalny nanocząstek srebra w alkoholowym rozpuszczalniku, przy czym rozmiary cząstek reguluje się wartością potencjału i długością czasu anodowej polaryzacji następnie oddziela się je od rozpuszczalnika i suszy w atmosferze ochronnej otrzymując nanokryształy czystego srebra.

P r z y k ł a d 1

Srebro ulega anodowemu roztwarzaniu w etanolowych roztworach soli $NaNO_3$ lub $LiClO_4$ (rys. 1)

W czasie chronoamperometrycznej polaryzacji srebra zarówno w azotanie sodu jak i chloranie (VII), przy stałym potencjale 0.8 V (rys. 2), elektrolit po 40 min. zabarwiał się na kolor różowy, po upływie 1 godziny - zmętniał i zmienił kolor na szary, natomiast po upływie 4 godzin - wytrącił się ciemnoszary proszek metalicznego srebra (rozpuszczalny w stężonym kwasie azotowym i łatwo w wodzie królewskiej). Analiza TEM i EDS (Energy Dispersion Spektroskopy) (rys 3 i rys 4) wykazała obecność metalicznego srebra o wymiarach cząstek od 20 do 100 nm.

P r z y k ł a d 2

Proces elektrochemiczny otrzymywania nanocząstek srebra przeprowadzono w procesie galwanostatycznym, w naczyniu elektrolitycznym z układem dwóch katod (drut Ag d= 8mm) odległych od siebie 30 mm i trzech anod (blaszek o wymiarach 50x10x0,2 mm), rozmieszczonych między katodami.

Odległość między anodami wynosiła 60 mm. Elektrody rozmieszczono równolegle. Parametry procesu przedstawia tabela 1.

T a b e l a 1
Parametry elektrochemicznego wytwarzania nanocząstek

Metal	Ag
elektrolit - etanol	0,05 m $NaNO_3$ (nasycony)
gęstość prądu	0,5 mA/cm^2
temperatura K	323
czas polaryzacji	40 min

Po 40 min. elektrolit zmętniał, po upływie 1 godziny wytrącił się ciemnoszary osad metalicznego srebra.

Badania TEM EDS i dyfrakcji elektronowej nanocząstek srebra, otrzymanych w procesie elektrolitycznym przedstawiają odpowiednio rys. 5, rys. 6 i rys. 7.

Rys 5a i rys 5b przedstawiają zdjęcia kropli elektrolitu otrzymanego podczas powyższej elektrolizy, wykonane techniką TEM.

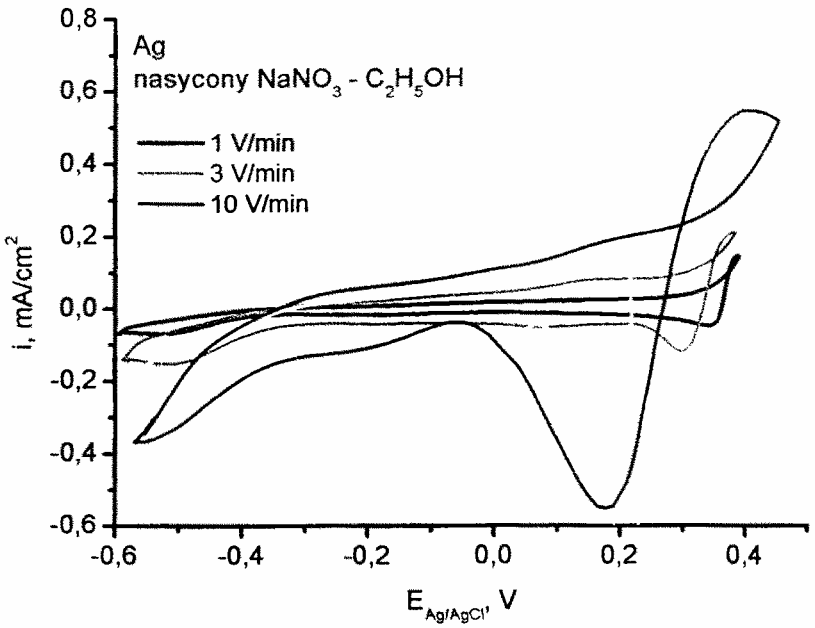
Rys. 6 przedstawia widmo EDS analizowanych cząstek. Powyższe badania potwierdzają tworzenie się nanocząstek srebra o wymiarach od około 10 do 50 nm.

Badania dyfrakcji elektronowej (rys. 7), wskazują na krystaliczną postać tworzących się nanocząstek metalicznego srebra.

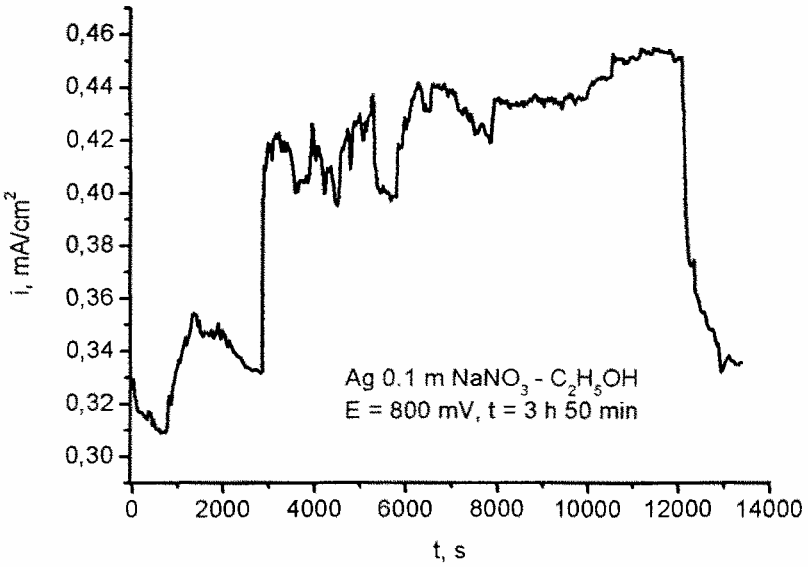
Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nanocząstek srebra wykorzystujący proces elektrochemiczny, **znamienny tym**, że roztwarza się srebro podczas potencjostatycznej lub galwanostatycznej polaryzacji anodowej w alkoholowych roztworach soli, korzystnie chloranach VII i azotanach V przy stężeniu soli w roztworze 0,01-0,1 m i potencjałach anodowych równych i wyższych od 0,8 V względem elektrody NEW lub gęstości prądu anodowego równych lub większych od 0,5 mA/cm^2 otrzymując roztwór koloidalny nanocząstek srebra w alkoholowym rozpuszczalniku, przy czym rozmiary cząstek reguluje się wartością potencjału i długością czasu anodowej polaryzacji następnie oddziela się je od rozpuszczalnika i suszy w atmosferze ochronnej otrzymując nanokryształy czystego srebra.

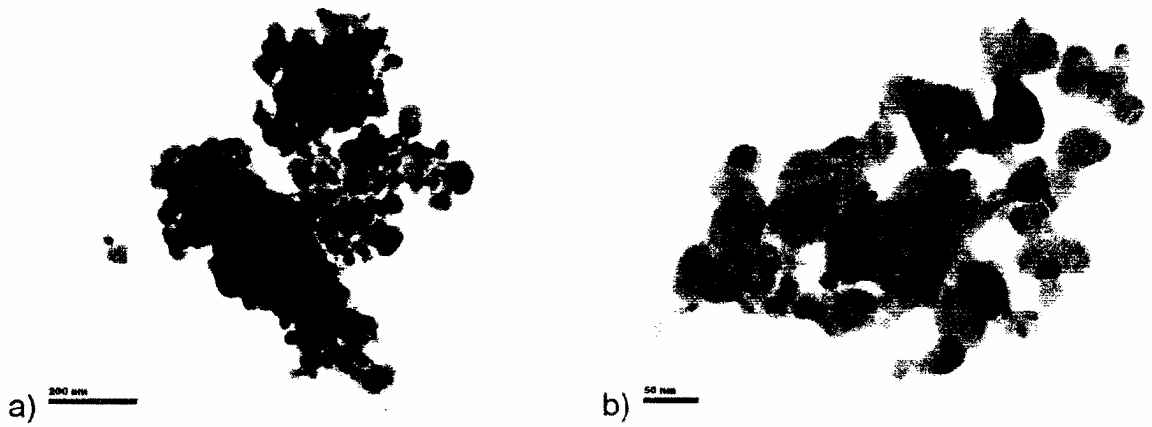
Rysunki



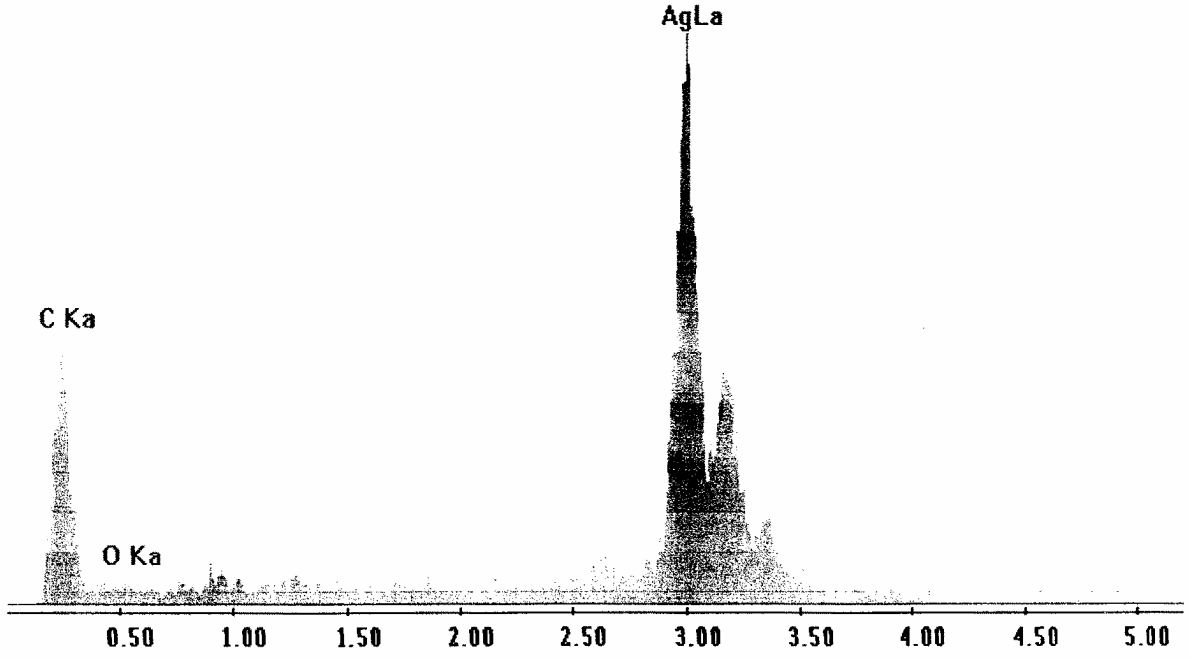
Rys.1. Krzywe LSV srebra ·etanolowym roztworze $NaNO_3$



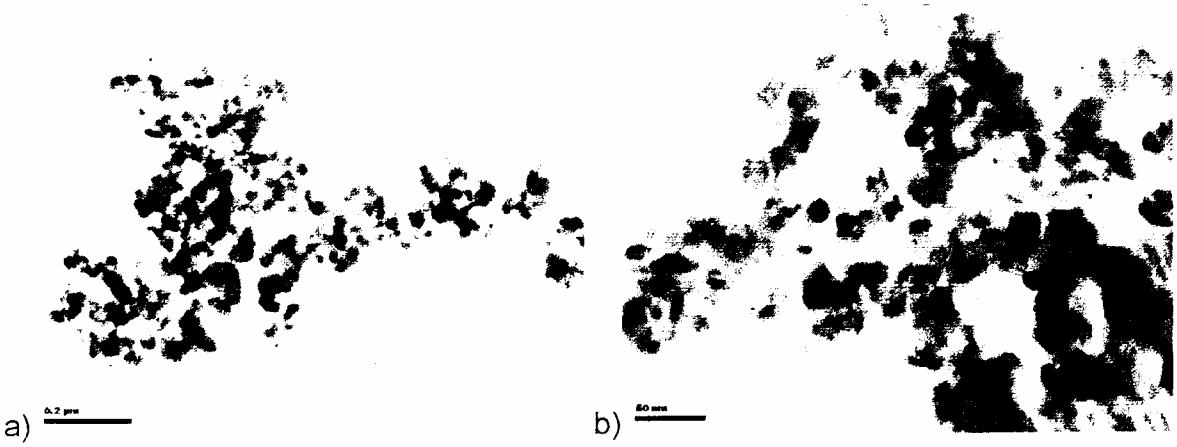
Rys.2. Krzywe chronoamperometryczne srebra w etanolowym roztworze azotanów



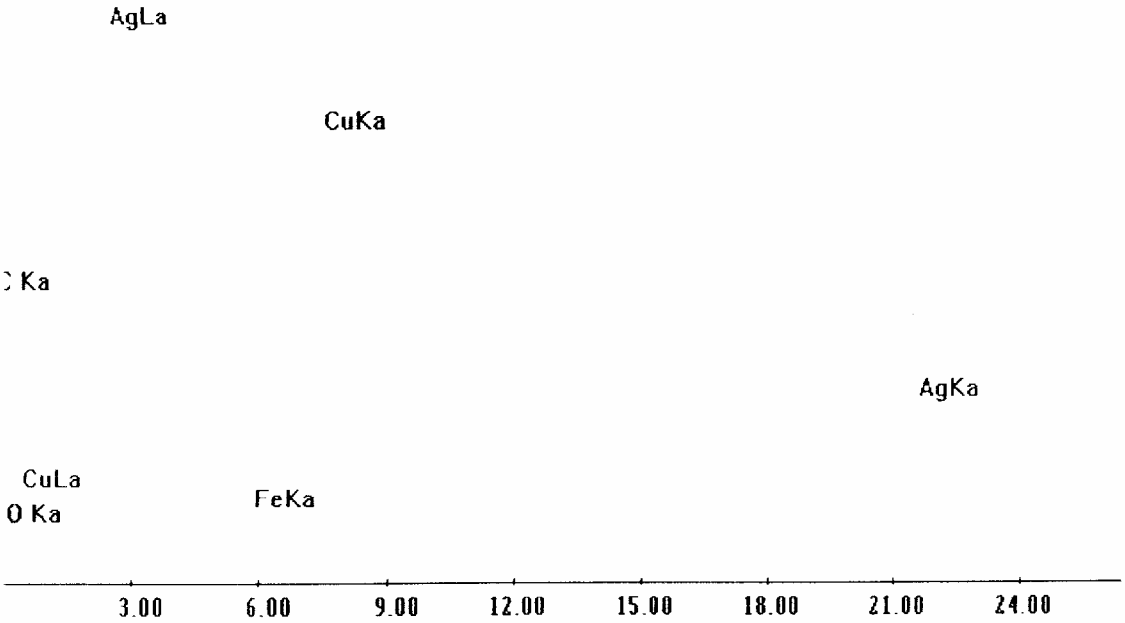
Rys. 3. Zdjęcia TEM elektrolitu z nanocząstkami Ag



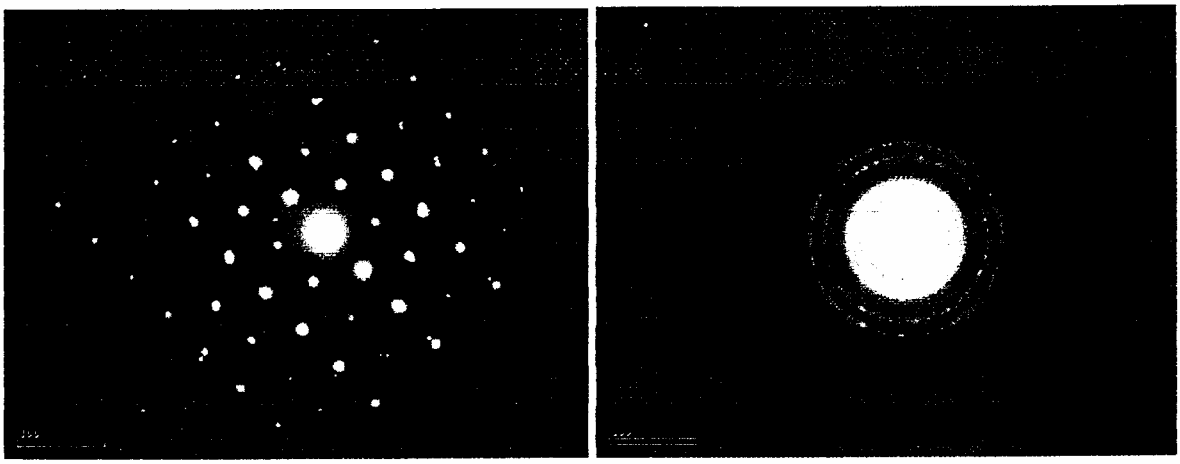
Rys. 4. Widmo EDS analizowanych cząstek



Rys. 5. Zdjęcia TEM elektrolitu z nanocząstkami Ag



Rys. 6. Widmo EDS analizowanych cząstek



Rys. 7. Dyfrakcja elektronowa nanocząstek srebra

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 2,00 zł.