(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 030 706 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
10.11.2010 Bulletin 2010/45

(51) Int Cl.:
B22F 9/24 *(2006.01)* ***B22F 1/00*** *(2006.01)*

(21) Numéro de dépôt: **07115455.3**

(22) Date de dépôt: **31.08.2007**

(54) Procédé de préparation de nanoparticules d'argent

Verfahren zur Herstellung von Silbernanoteilchen

Method of preparing nanoparticles of silver

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR

(43) Date de publication de la demande:
04.03.2009 Bulletin 2009/10

(73) Titulaire: **Metalor Technologies International S.A.**
2009 Neuchâtel (CH)

(72) Inventeurs:
- **Klein, Gérard**
  2000 Neuchâtel (CH)
- **Meyer, Edouard Marc**
  2000 Neuchâtel (CH)

(74) Mandataire: **GLN**
Rue du Puits-Godet 8a
2000 Neuchâtel (CH)

(56) Documents cités:
- **MUKHERJEE S ET AL: "Nitrogen-mediated interaction in polyacrylamide-silver nanocomposites" J PHYS CONDENS MATTER; JOURNAL OF PHYSICS CONDENSED MATTER DEC 13 2006, vol. 18, no. 49, 13 décembre 2006 (2006-12-13), pages 11233-11242, XP002468910**
- **MALLICK KAUSHIK ET AL: "Self-assembly of silver nanoparticles: Formation of a thin silver film in a polymer matrix" MATER. SCI. ENG. C; MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C JANUARY 2006, vol. 26, no. 1, janvier 2006 (2006-01), pages 87-91, XP002468911**
- **CAROTENUTO G ET AL: "Preparation and characterization of nano-sized Ag/PVP composites for optical applications" EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL B EDP SCIENCES; SPRINGER-VERLAG FRANCE, vol. 16, no. 1, juillet 2000 (2000-07), pages 11-17, XP002468912 ISSN: 1434-6028**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 2 030 706 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

Domaine technique

[0001] La présente invention se rapporte au domaine de la nanotechnologie. Elle concerne, plus particulièrement, un procédé de préparation de nanoparticules d'argent.

Etat de la technique

[0002] Les nanoparticules métalliques sont largement étudiées pour leurs propriétés optiques, électriques, catalytiques ou encore biologiques. La taille et la forme de ces particules influencent grandement leurs caractéristiques. De nombreuses études ont été menées afin de définir des procédés permettant justement de contrôler la forme et la taille de ces différentes nanoparticules métalliques. Différentes voies de préparation ont été testées à cette fin, telles que la réduction chimique, la condensation gazeuse, l'irradiation laser...

[0003] Plus précisément, les particules d'argent présentent un intérêt important. Tout d'abord, leurs propriétés antimicrobiennes résultant de leur interaction avec les groupes fonctionnels thiol, amine, imidazole, carboxyle ou encore phosphate des protéines d'organismes vivants les destinent à un grand nombre d'application dans le domaine médical.

[0004] Par ailleurs, lorsque les particules d'argent sont dispersées dans des matrices organiques polymériques, elles peuvent servir de conducteur dans des applications électroniques et électrotechniques. Cette utilisation est doublement intéressante, d'une part du fait que les formulations conductrices obtenues peuvent être partiellement transparentes et, d'autre part, du fait qu'il est possible d'induire un frittage entre les particules pour créer un ensemble métallique réticulé dont les propriété conductrices sont fortement améliorées.

[0005] En outre, il est également important de stabiliser les particules formées, afin qu'elles ne s'agglomèrent pas et qu'elles conservent leurs propriétés.

[0006] Toutefois, ces recherches n'ont pour l'instant été entreprises qu'à titre expérimental et les conditions réactionnelles ne peuvent pas être transposées pour être industrialisées.

[0007] Par exemple, une voie de synthèse a été proposée par Li et Al (J. AM. CHEM. SOC. vol 127, n° 10,2005), à partir d'acétate d'argent et d'alkylamine, dans du toluène et de la phénylhydrazine. Toutefois, une telle réaction ne peut pas être utilisée industriellement pour deux inconvénients majeurs. Tout d'abord, l'utilisation d'un réducteur azoté est gênante pour d'éventuelles applications électroniques des nanoparticules obtenues, car il subsiste toujours des traces d'azote qui sont préjudiciables pour la qualité du dispositif électronique obtenu. Ensuite, bien que la publication mentionne que le produit de la réaction présente une haute concentration en argent, celle-ci n'est que de 0,5M. Or, une telle concentration n'est pas assez élevée pour qu'une telle synthèse soit économiquement intéressante. En effet, il faut mettre en oeuvre d'importants volumes de réactifs pour obtenir une quantité de nanoparticules suffisante.

[0008] S. Mukherjee propose la production d'un nanocomposite Ag-PAM. Un sel d'argent est mélangé avec un agent polymérique (S. Mukherjee: "Nitrogen-mediated interaction in polyacrylamide-silver nanocomposites", Journal of Physics, Condensed Matter 18 2006, 11233-11242).

[0009] En outre, d'autres voies classiques de préparation d'argent par réduction d'ions Ag+ font généralement intervenir des réactifs ou des solvants toxiques (Nitrate d'argent, DMF...) et des conditions réactionnelles énergiques (température, pression), ce qui n'en fait pas non plus des solutions de choix pour une industrialisation, car elles sont délicates en terme de sécurité et d'écologie. Enfin, des procédés habituels de nucléation/croissance conduisent à des particules trop grosses, inutilisables pour les applications visées.

[0010] La présente invention a donc pour but de proposer une voie de synthèse de nanoparticules d'argent facilement industrialisable, qui permet d'obtenir ces particules avec un bon contrôle de leur taille et de leur forme.

Divulgation de l'invention

[0011] De façon plus précise, l'invention concerne un procédé de préparation de nanoparticules d'argent de diamètre inférieur à 100nm, dispersées dans une matrice polymère à une concentration supérieure à 1M, comportant les étapes suivantes:

- mise en réaction d'un sel organique d'argent et d'un agent polymérique de nucléation et de stabilisation des nanoparticules d'argent,
- mélange du milieu réactionnel obtenu précédemment à un réducteur à potentiel de réduction limité, de manière à ne pas agglomérer l'argent réduit, et présentant une affinité de coordination avec des ions Ag^+,
- concentration et séparation de la matrice polymère contenant les nanoparticules d'argent.

[0012] Plus particulièrement, le procédé ci-dessus se montre particulièrement avantageux lorsque le sel organique d'argent mis en oeuvre est choisi parmi l'acétate d'argent, l'acétylacétonate d'argent, le citrate d'argent, le lactate d'argent ou le pentafluoropropionate d'argent.

[0013] Des résultats très intéressants ont été obtenus en mélangeant le sel organique d'argent avec un polymère à base de polyvinylpyrrolidone (PVP), de polyéthylèneglycol (PEG) ou à base de polypropylèneglycol.

[0014] Ainsi, le procédé selon l'invention ne fait pas intervenir de produit toxique ou dangereux pour l'environnement. En outre, les conditions réactionnelles sont douces et permettent de limiter au maximum les risques inhérents à la réaction.

Brève description des dessins

[0015] D'autres caractéristiques du procédé apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit accompagnée du dessin annexé montrant des images obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) de particules d'argent obtenues selon le procédé.

Mode(s) de réalisation de l'invention

[0016] Le procédé de préparation de nanoparticules d'argent, selon l'invention, comporte une première étape de mélange de 5g d'acétate d'argent à une solution de 5g de polyvinylpyrrolidone (PVP) de masse moléculaire 10000 dans 200mL d'eau à une température comprise entre 40 et 60°C, typiquement à 50°C. Le PVP sert d'agent de nucléation et de stabilisateur, afin de permettre la formation de nanoparticules d'argent, tout en évitant que celles-ci s'agglomèrent.

[0017] Une montée en température est effectuée en 5 minutes pour atteindre une température comprise entre 60 et 90°C, typiquement de 75°C. La solution, blanche en début de réaction, évolue alors vers une couleur burne. Le mélange réactionnel est alors laissé sous agitation pendant 45 minutes à 95°C. La solution évolue alors lentement d'une couleur brune à une couleur verte. Le chauffage est alors arrêté et la solution est laissée sous agitation pour atteindre 35°C.

[0018] Le milieu réactionnel est ensuite mélangé à une solution d'acide ascorbique à 20mM. L'acide ascorbique sert de réducteur. Il présente une affinité de coordination avec les ions Ag^+, tout en ayant un potentiel de réduction limité, de manière à ne pas agglomérer l'argent réduit. Ainsi, l'acide ascorbique peut, dans un premier temps, se lier avec les ions Ag^+ de manière stable, permettant au transfert d'électrons de se faire dans un deuxième temps, sans agglomération des particules d'argent. A titre d'indication, le potentiel de réduction de l'acide ascorbique est de -0.41V. D'autres réducteurs au potentiel de réduction typiquement inférieur à +0.2V, de préférence inférieur à -0.2V, mais supérieur à -1.5V, de préférence supérieur à -1.2V, de préférence supérieur à -1V peuvent être envisagés. On notera, par exemple, que le glucose (potentiel de réduction -1.87V) est un réducteur trop puissant et réduit les ions Ag^+ mais en formant des agglomérats. Les potentiels ci-dessus sont donnés selon la norme usuelle en Europe et extraits de : CRC Handbook Series in Organic Electrochemistry, Vol 1, 1976.

[0019] Il serait également envisageable d'ajouter en continu le milieu réactionnel et le réducteur, en proportion stoechiométrique.

[0020] Lorsque la réaction de réduction est terminée, c'est-à-dire typiquement après 30 minutes, la solution est centrifugée afin de concentrer la matrice polymère contenant les nanoparticules d'argent. On notera que l'évolution de la réaction de réduction peut être suivie par spectroscopie UV/visible.

[0021] Les analyses effectuées sur le produit final permettent de déterminer que 80% de l'argent introduit sous forme d'acétate d'argent est converti en argent métallique (Ag^0). Les figures 1 et 2 sont des images obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) qui permettent de mesurer la taille des nanoparticules et leur distribution. La taille des nanoparticules obtenues est comprise entre 3 et 50nm.

[0022] D'autres expérimentations ont été effectuées avec différents sels organiques d'argent, tels que l'acétylacétonate d'argent, le citrate d'argent, le lactate d'argent ou le pentafluoropropionate d'argent. De même, du polyéthylène glycol (PEG) et du polypropylèneglycol ont également été utilisés en remplacement du PVP et ces polymères peuvent être mis en oeuvre avec différentes masses moléculaires. Pour l'interprétation des revendications le terme de polymère à base de PVP, de PEG ou de polypropylèneglycol comprend des copolymères ayant l'un de ces monomères pour motif. Selon les réactifs utilisés, les nanoparticules d'argent obtenues ont un diamètre inférieur à 100nm, plus particulièrement inférieur à 80nm, plus particulièrement inférieur à 50nm. Des particules de diamètre voisin de 2nm ont pu être détectées. Ces particules sont dispersées dans la matrice polymère à une concentration supérieure à 1 M, particulièrement supérieure à 2M, plus particulièrement supérieure à 3M.

[0023] Le taux de conversion obtenu, d'une part, et la qualité des particules obtenues (taille réduite et uniformité des dimensions), d'autres part, sont remarquables par rapport aux autres méthodes expérimentées.

[0024] A titre de comparaison, on peut mentionner un autre protocole expérimental testé, comportant une première étape de mélange de 10g d'acétate d'argent et de 1g de polyéthylène glycol de masse moléculaire 1500 (PEG 1500) dans 80mL de tert-butanol à 50°C. Le PEG sert également de réducteur. L'acétate d'argent forme une suspension dans la solution d'alcool et de PEG. Le mélange est agité et sa température est élevée à environ 75°C sur une durée de cinq minutes. La solution est laissée sous agitation pendant quarante-cinq minutes à 80°C. Le meilleur taux de conversion obtenu avec ce protocole est d'environ 50%.

[0025] Ainsi est proposé un procédé de préparation de nanoparticules d'argent qui permet d'obtenir ces particules avec un bon contrôle de leur taille et de leur forme. Au niveau de l'industrialisation, les différents réactifs mentionnés ci-dessus peuvent être utilisés et combinés. Toutefois, le choix de l'acétate d'argent et du PVP semble présenter la meilleure combinaison en termes de rendement, de qualité des particules obtenues, du coût des réactifs, de sécurité de la réaction et d'écologie.

Revendications

1. Procédé de préparation de nanoparticules d'argent de diamètre inférieur à 100nm, dispersées dans une matrice polymère à une concentration supérieure à

1 M, comportant les étapes suivantes:

i. mise en réaction d'un sel organique d'argent et d'un agent polymérique de nucléation et de stabilisation des nanoparticules d'argent,
ii. mélange du milieu réactionnel obtenu précédemment à un réducteur à potentiel de réduction défini et présentant une affinité de coordination avec des ions Ag^+,
iii. concentration et séparation de la matrice polymère contenant les nanoparticules d'argent.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit sel organique d'argent est choisi parmi l'acétate d'argent, l'acétylacétonate d'argent, le citrate d'argent, le lactate d'argent ou le pentafluoropropionate d'argent.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le polymère est à base de polyvinylpyrrolidone (PVP) ou de polyéthylèneglycol (PEG) ou de polypropylèneglycol.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la mise en réaction a lieu en milieu aqueux.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** l'étape i comporte l'ajout d'eau à une température comprise entre 40 et 60°C, une phase de chauffage à une température comprise entre 65 et 95°C et une phase de refroidissement.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le réducteur utilisé est de l'acide ascorbique.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'opération de concentration et de séparation est effectuée par centrifugation.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le diamètre des nanoparticules d'argent obtenues est inférieur à 50nm.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les nanoparticules d'argent obtenues sont dispersées dans une matrice polymère à une concentration supérieure à 2M, de préférence supérieures à 3M.

Claims

1. A method for preparing silver nanoparticles which a diameter of less than 100nm, dispersed in a polymeric matrix at a concentration above 1M, including the following steps:

i. reacting an organic silver salt and a polymeric agent for nucleation and stabilization of silver nanoparticles,
ii. mixing the reaction medium obtained previously with a reducing agent having a defined reduction potential and having coordination affinity with Ag+ ions,
iii. concentrating and separating the polymeric matrix containing the silver nanoparticles.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** said organic silver salt is selected from silver acetate, silver acetylacetonate, silver citrate, silver lactate or silver pentafluoropropionate.

3. The method according to any of claims 1 or 2, **characterized in that** the polymer is based on polyvinylpyrrolidone (PVP) or polyethyleneglycol (PEG) or polypropyleneglycol.

4. The method according to claim 3, **characterized in that** the reacting takes place in an aqueous medium.

5. The method according to claim 4, **characterized in that** step i includes addition of water at a temperature comprised between 40 and 60°C, a phase for heating to a temperature comprised between 65 and 95°C and a cooling phase.

6. The method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the reducing agent used is ascorbic acid.

7. The method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the concentration and separation operation is carried out by centrifugation.

8. The method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the diameter of the obtained silver nanoparticles is less than 50nm.

9. The method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the obtained silver nanoparticles are dispersed in a polymeric matrix at a concentration above 2M, preferably above 3M.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Silber-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm, die in einer Polymermatrix in einer höheren Konzentration als 1 M dispergiert sind, das die folgenden Schritte umfasst:

i. Versetzen eines organischen Silbersalzes und eines Polymermittels zur Kristallkeimbildung und Stabilisierung der Silber-Nanopartikel in

Reaktion,
ii. Mischen des zuvor hergestellten Reaktionsmediums mit einem Reduktionsmittel mit bestimmtem Reduktionspotential, das eine Koordinationsaffinität mit Ag^+-Ionen hat,
iii. Konzentration und Separation der Polymermatrix, die die Silber-Nanopartikel enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Silbersalz aus dem Silberacetat, dem Silberacetylacetonat, dem Silbercitrat, dem Silberacetat oder dem Silberpentafluoropropionat ausgewählt ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer auf Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Polyethylenglykol (PEG) oder Polypropylenglykol basiert.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Versetzen in Reaktion in wässrigem Milieu stattfindet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt i das Hinzufügen von Wasser mit einer Temperatur zwischen 40 und 60 °C inklusive umfasst, eine Erhitzungsphase auf eine Temperatur zwischen 65 und 95 °C inklusive und eine Phase der Abkühlung.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verwendete Reduktionsmittel Ascorbinsäure ist.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Vorgang der Konzentration und der Separation durch Zentrifugierung erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Durchmesser der hergestellten Silber-Nanopartikel kleiner als 50 nm ist.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die hergestellten Silber-Nanopartikel in einer Polymermatrix in einer höheren Konzentration als 2 M, vorzugsweise höher als 3 M, dispergiert sind.

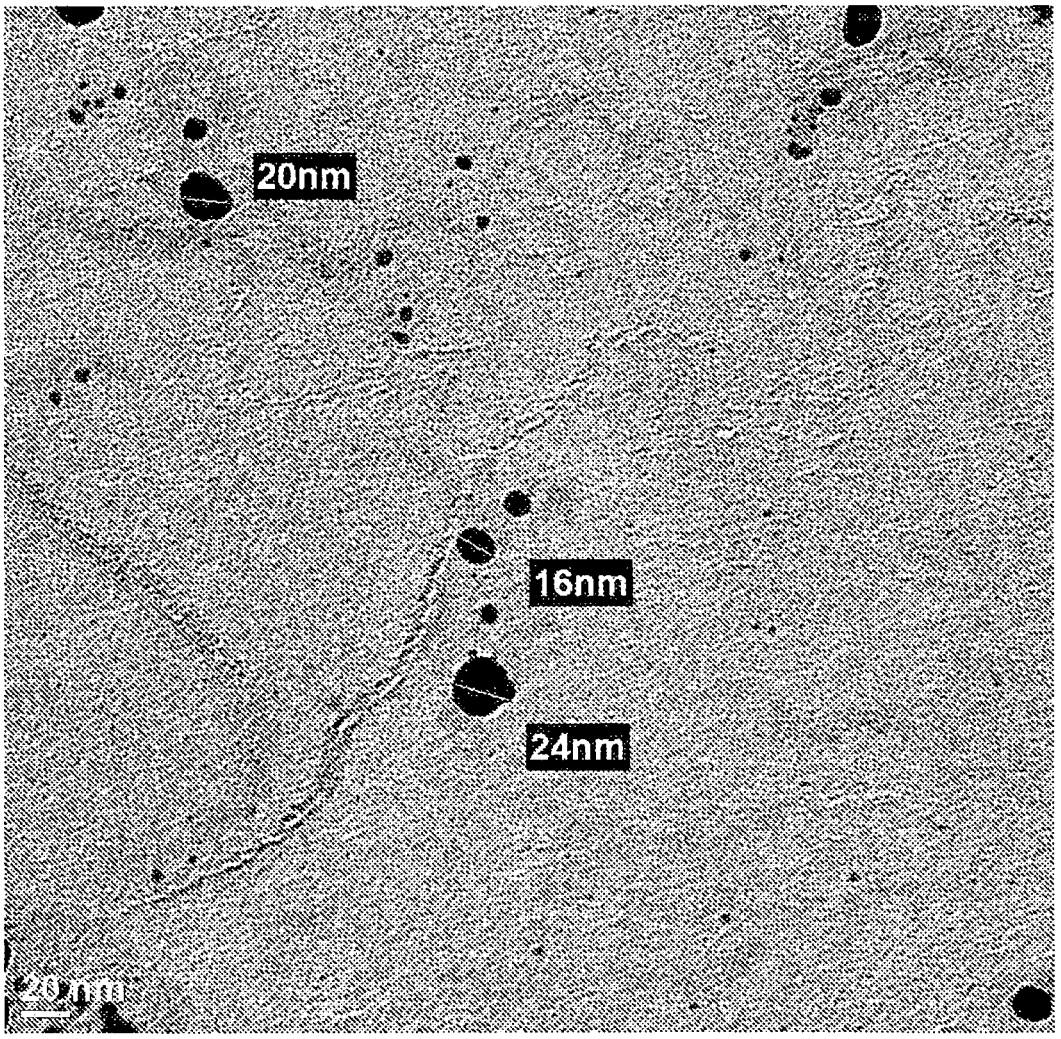


Fig. 1

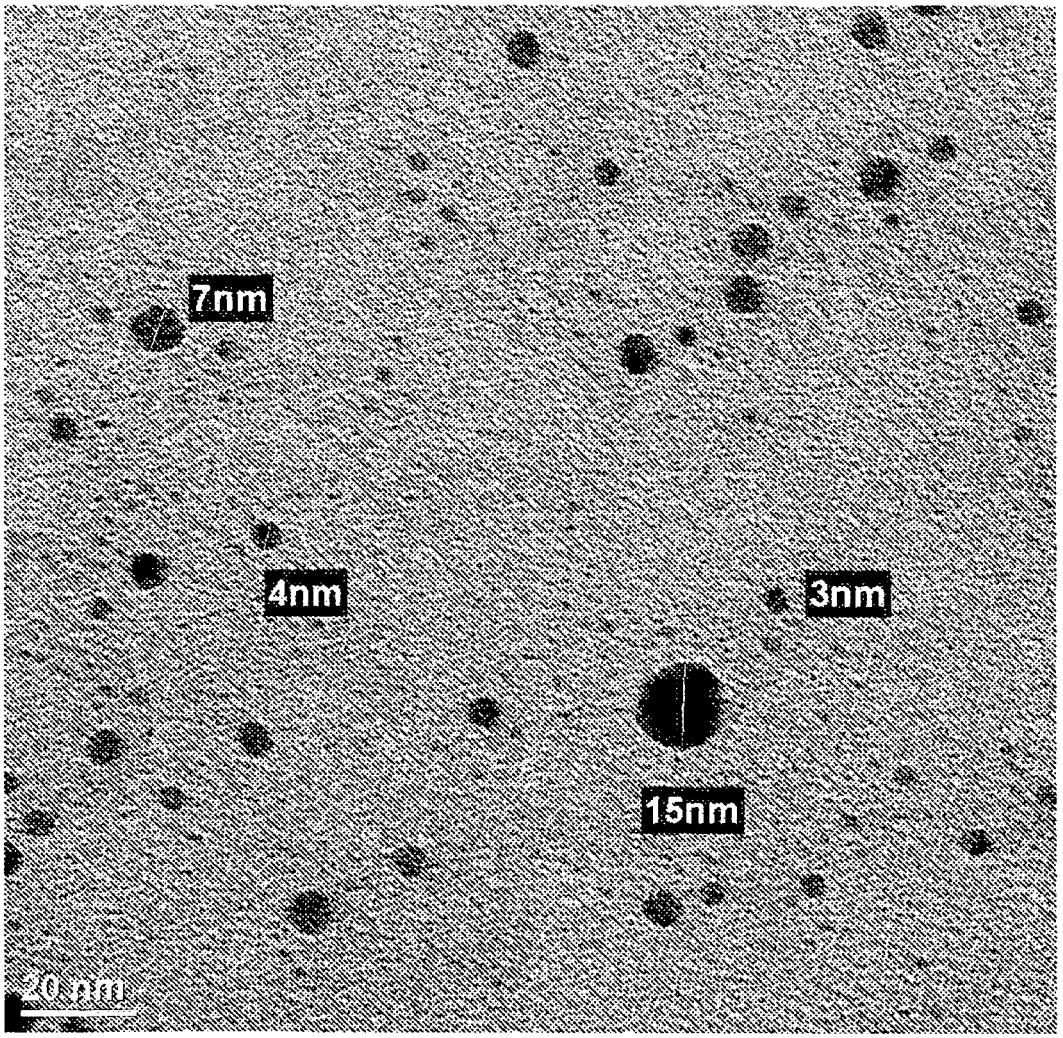


Fig. 2

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Littérature non-brevet citée dans la description

- **LI et al.** *J. AM. CHEM. SOC.,* 2005, vol. 127 (10 **[0007]**
- **S. Mukherjee.** Nitrogen-mediated interaction in polyacrylamide-silver nanocomposites. *Journal of Physics,* 2006, vol. 18, 11233-11242 **[0008]**
- CRC Handbook Series in Organic Electrochemistry. 1976, vol. 1 **[0018]**