

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 443845 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **443845**

(22) Data zgłoszenia: **2023.02.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.08.26 BUP 35/2024**

(51) MKP:

C01G 7/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) Zgłaszający:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y):

**MAGDALENA LUTY-BŁOCHO, Mogilany, PL
ALEKSANDRA SZOT, Kraków, PL
BOGDAN RUTKOWSKI, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Patrycja Rosół, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania nanometrycznych cząstek tlenku złota (III)

(57) Skrót opisu:

Sposób wytwarzania nanometrycznych cząstek tlenku złota (III) charakteryzuje się tym, że do 5 – 95 ml roztworu HAuCl_4 o stężeniu $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i temperaturze w przedziale 10°C – 100°C, dodaje się 5 – 95 ml wodnego roztworu kwasu L-askorbinowego lub kwasu D-askorbionowego lub kwasu L,D-askorbinowego o stężeniu $2,0 \cdot 10^{-4}$ – $9,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i miesza z szybkością 100 – 700 obr./min przez 10 – 60 minut, a temperaturę utrzymuje na poziomie 80°C – 100°C, po czym uzyskany roztwór koloidalny studzi do temperatury pokojowej. Korzystnie do wystudzonego roztworu koloidalnego dodaje się steryczny stabilizator cząstek w postaci alkoholu poliwinylowego lub pirolidonu poliwinylowego, w ilości do 5 g na 100 ml roztworu i ewentualnie sól chloranową w postaci NaClO_4 lub KClO_4 w ilości do 0,1 g na 100 ml roztworu, a następnie miesza do całkowitego rozpuszczenia stabilizatora.

Sposób wytwarzania nanometrycznych cząstek tlenku złota (III)

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanometrycznych cząstek tlenku złota (III), przeznaczonych do stosowania m.in. w katalizie, czy też jako półprzewodnika w fotochemii i elektronice oraz jako nośnika tlenu do procesów spalania.

Tlenek złota (III) o wzorze sumarycznym Au_2O_3 , jest związkem nieorganicznym o barwie czerwono – brązowej, nierozpuszczalnym w wodzie. Posiada on rombową strukturę krystalograficzną, gęstość $11,34 \text{ g/cm}^3$ w 20°C i temperaturę topnienia 298°C . Taka struktura oraz obecność w sieci krystalograficznej tlenu, wpływa na unikalne właściwości katalityczne Au_2O_3 . Dodatkowo, wartość przerwy energetycznej wynoszącej $0,85 \text{ eV}$, powoduje, że materiał ten wykazuje właściwości półprzewodnika, co znane jest np. z publikacji H. Shi, i in., pt.: „Properties of the gold oxides Au_2O_3 and Au_2O : first-principles investigation”, Phys. Rev., 2007, B 75 205125.

Jak opisano w publikacji O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer pt. „Materials Thermochemistry, Sixth Edition”, wyd. Pergamon 1993, z termodynamicznego punktu widzenia, samorzutny proces utleniania złota i synteza tlenku złota (III), jako produktu w warunkach normalnych ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$) jest praktycznie niemożliwa. Ponadto, tlenek złota (III) jest znany jako związek niestabilny - związek ten jest trwały jedynie w temperaturze 16K . W celu utworzenia tlenku złota (III) w skali makrometrycznej należy proces prowadzić w ściśle kontrolowanych termodynamicznie warunkach, polegających na utlenieniu złota w wysokiej temperaturze w atmosferze tlenu oraz z wykorzystaniem odpowiednich technik.

Obecnie, tlenek złota (III) jest wytwarzany np. w procesie obróbki powierzchni metalu (Au) za pomocą plazmy zawierającej tlen, co opisano w publikacji B. Koslowski i in., pt.: „Oxidation of Preferentially (111)-Oriented Au Films in an Oxygen Plasma Investigated by Scanning Tunneling

Microscopy and Photoelectron Spectroscopy”, Surf. Sci. 2001, 475, 1–10. Autorzy ww. publikacji wytworzyli tlenek złota (III) poddając działaniu plazmy tlenowej cienką folię złota. Do tego celu wykorzystali Plasma Electronics P300 oraz gaz w zakresie ciśnień od 1 do 3 mbar.

Z kolei J. Pireaux i in. w publikacji pt. „Electron Spectroscopic Characterization of Oxygen Adsorption on Gold Surfaces”, Surf. Sci. 1984, 141, 221–232, opisali sposób otrzymywania tlenku złota, w postaci Au_2O_3 w wyniku napyłania reaktywnego tlenu w komorze kompatybilnej z UHV (z ang. Ultra High Vacuum). Autorzy pracy wykazali, że otrzymany tlenek rozkłada się pod wpływem obróbki termicznej.

W innej pracy, A.Krozer i M. Rodahl, pt.: „X-ray photoemission spectroscopy study of UV/ozone oxidation of Au under ultrahigh vacuum conditions”, Journal of Vacuum Science & Technology A 15, 1704 (1997), Au_2O_3 otrzymano poprzez ekspozycję powierzchni złota na działanie wysoce reaktywnego ozonu. W procedurze tej, folie z Au utleniono w warunkach UHV, przez wystawienie ich na działanie promieniowania UV i ozonu. Filmy Au scharakteryzowano metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej. Zaobserwowano, że w wyniku prowadzonego procesu utleniania, powierzchnia złota staje się niejednorodna, a wyniku chemisorpcji część tlenu występuje w postaci wolnej. Reszta zaadsorbowanego tlenu tworzyła średnio kilkumilimetrową warstwę tlenku złota o stechiometrii zbliżonej do Au_2O_3 . Zarówno tlenek, jak i chemisorbowany tlen zostały powoli usunięte po podgrzaniu do 150°C .

Z kolei w pracy E. Irissou i in., pt.: „Gold oxide thin film grown by pulsed laser deposition in an O_2 atmosphere”, Thin Solid Films, Volume 472, Issues 1–2, 24 January 2005, Pages 49-57, cienkie warstwy tlenku złota (III) otrzymano za pomocą metody pulsacyjnego osadzania laserowego w atmosferze O_2 . Ciśnienie gazu tła zmieniano w zakresie od 6,7 do 119,7 Pa, a odległość od celu do podłoża utrzymywano na stałym poziomie 30 mm. Zauważono, że uzyskany tlenek złota Au_2O_3 był nietrwały i rozkładał się powoli w temperaturze pokojowej pod wpływem otaczającej atmosfery.

Również znany jest z publikacji M. Tchapyguine i in., pt. „Gold Oxide Nanoparticles with Variable Gold Oxidation State”, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 16, sposób wytwarzania nanocząstek zawierających tlenek złota (III) poprzez reaktywne rozpylanie magnetronowe, w obecności reaktywnego gazu.

Znany jest ze zgłoszenia patentowego KR20130122290 A sposób wytwarzania nanocząstek tlenków metali, który obejmuje następujące etapy: mieszanie podwójnie hydrofilowego kopolimeru blokowego z prekursorem metalu w rozpuszczalniku, następnie dodanie zasady w celu otrzymania zawiesiny, dodanie kroplami czynnika redukującego do zawiesiny i mieszanie do utworzenia uwodnionych nanocząstek tlenku metalu, a w końcowym etapie podgrzewanie nanocząstek tlenku metalu w temperaturze 200-600°C. Kopolimer zawiera polimer wybrany z grupy: poli(tlenek etylenu)-b-poli(kwas akrylowy) (PEO-b-PAA), poli(tlenek etylenu)-b-poli(kwas metakrylowy) (PEO-b-PMAA), poli(glikol etylenowy)-b-poli(etylenoiminę) (PEG-b-PEI), poli(etylenoglikol)-b-poli(kwas asparaginowy) (PEG-b-PAsp), poli(metakrylan dimetyloaminoetylu)-b-poli(metakrylan dihydropropylu) (PDMAEMA-b-PHMA), poli(kwas akrylowy)-b-poliakrylamid (PAA-b-PAM), poli(kwas akrylowy)-b-poli(akrylan hydroksyetylu) (PAA-b-PHEA) lub ich mieszaninę. Korzystnie prekursor metalu jest wybrany m.in. spośród uwodnionego chlorku rutenu ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), heksahydratu chlorku niklu ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), heksahydratu chlorku żelazowego ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), chlorku cyny (SnCl_2), chlorku palladu (PdCl_2), chlorku platyny (PtCl_2), chlorku złota (AuCl_3), hydrat chlorku złota ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) lub ich mieszaniny. Zasada jest wybrana z grupy składającej się z wodorotlenku sodu (NaOH), wodorotlenku potasu (KOH), wodorotlenku magnezu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), wodorotlenku wapnia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) lub ich mieszaniny. Jako czynnik redukujący stosuje się hydrazynę, kwas askorbinowy, askorbinian sodu, borowodorek sodu lub ich mieszaninę.

Jak wynika ze stanu techniki, znane sposoby wytwarzania tlenku złota (III) wymagają zwykle drogich i skomplikowanych urządzeń, wielu

odczynników oraz ściśle kontrolowanych warunków koniecznych do zachowania w trakcie procesu.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania nanometrycznego tlenku złota (III), który w przeciwieństwie do znanych rozwiązań nie wymaga korzystania ze skomplikowanych i drogich urządzeń, jest prosty i tani, a do tego wydajny.

Istota sposobu wytwarzania nanometrycznych cząstek tlenku złota (III), w postaci roztworu koloidalnego, polegającego na mieszanii roztworu prekursora zawierającego jony Au(III) w postaci roztworu HAuCl_4 z reduktorem w postaci kwasu askorbinowego oraz dodaniu ewentualnie stabilizatorów cząstek i substancji pomocniczych, charakteryzuje się tym, że do 5 – 95 ml roztworu HAuCl_4 o stężeniu $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i temperaturze w przedziale 10-100°C, dodaje się 5 – 95 ml wodnego roztworu kwasu L-askorbinowego lub kwasu D-askorbionowego lub kwasu L,D-askorbinowego o stężeniu $2,0 \cdot 10^{-4}$ – $9,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i miesza się z szybkością 100 - 700 obr/min przez 10 – 60 minut, a temperaturę utrzymuje się na poziomie 80 - 100°C. Następnie uzyskany roztwór koloidalny studzi się do temperatury pokojowej.

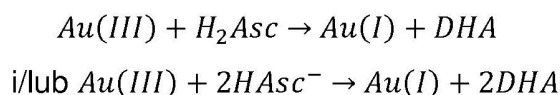
Korzystnie do wystudzonego roztworu koloidalnego dodaje się steryczny stabilizator cząstek w postaci alkoholu poliwinylowego lub piroolidonu poliwinylowego, w ilości do 5 g na 100 ml, a następnie miesza do całkowitego rozpuszczenia stabilizatora.

Korzystnie do roztworu koloidalnego zawierającego steryczny stabilizator cząstek dodaje się sól chloranową w postaci NaClO_4 lub KClO_4 w ilości do 0,1 g na 100 ml roztworu, która ma na celu usunięcie z powierzchni nanocząstek resztek reduktora.

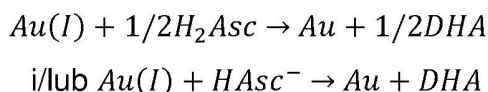
Korzystnie uzyskany roztwór koloidalny, po jego ostudzeniu, odstawia na co najmniej 12 godzin do ciemni, w celu ochrony przed działaniem promieni słonecznych. Dzięki temu roztwór dłużej zachowuje swoje właściwości.

Kwas askorbinowy jest wykorzystywany jako reduktor jonów Au(III), ale także stabilizatora klastrów przejściowo powstałego złota Au(0), a następnie uzyskanego stabilizatora nanometrycznego tlenku złota Au₂O₃ oraz także jako źródło zjonizowanego tlenu otrzymanego w wyniku utleniania zdysocjowanej formy kwasu askorbinowego za pomocą tlenu rozpuszczonego w wodzie. Mechanizm otrzymywania Au₂O₃, według wynalazku, składa się z kilku etapów szczegółowo opisanych poniżej. W wyniku zmieszania jonów Au(III) w postaci kompleksu, np. [AuCl₄]⁻ z kwasem askorbinowym w środowisku kwaśnym - obojętnym, zachodzą następujące reakcje:

Etap I



Etap II



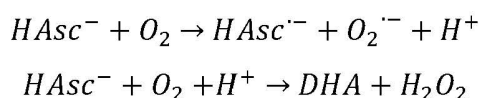
gdzie: H_2Asc – niezdisocjowana postać kwasu askorbinowego, DHA – kwas dehydroksoaskorbinowy $HAsc^-$ – częściowo zdysocjowana postać kwasu askorbinowego.

Równoległe do etapów I i II zachodzą reakcje związane z dysocjacją kwasu askorbinowego oraz jego utlenieniem za pomocą tlenu rozpuszczonego w rozpuszczalniku i dodatkowo katalizowanym jonami metalu z grupy metali przejściowych (w tym jonami złota):

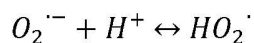


Następnie, zdysocjowana postać kwasu askorbinowego ulega utlenieniu za pomocą tlenu rozpuszczonego w wodzie, a produktami reakcji są wolne

rodniki, co jest znane i opisane w literaturze: D. Cabelli, B. Bielski, pt.: „Kinetics and Mechanism for the Oxidation of Ascorbic Acid/Ascorbate by HO_2/O_2 -Radicals. A Pulse Radiolysis and Stopped-Flow Photolysis Study”, J. Phys. Chem., 1983, 87, 1809-1812 oraz D. Jiang i in., pt.: „Reaction Rates and Mechanism of the Ascorbic Acid Oxidation by Molecular Oxygen Facilitated by Cu(II)-Containing Amyloid- Complexes and Aggregates, J. Phys. Chem. B 2010, 114, 4896–4903.

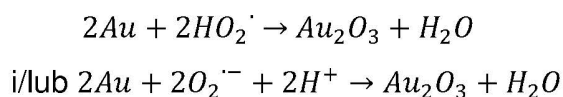


Jonowy rodnik tlenowy ($\text{O}_2^{\cdot-}$) jest nietrwały i w środowisku kwaśnym tworzy rodnik HO_2^{\cdot} , zgodnie z poniższą reakcją, znaną z publikacji Bielskiego, „Reevaluation of the spectra and kinetic properties of HO_2 and $\text{O}_2^{\cdot-}$ free radicals.”, Photochemistry and Photobiology, 1978, 28, 645 - 649.



Etap III:

Otrzymane złoto na zerowym stopniu utlenienia (w etapie II) tworzy klastry, które z uwagi na swój mały rozmiar (poniżej 1 nm, czyli rozmiaru krytycznego charakterystycznego dla nanocząstek) jest metastabilny i w warunkach prowadzonej syntezy ulega utlenieniu w wyniku reakcji z współistniejącymi rodnikami $2\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} zgodnie z poniższymi reakcjami:



Sposób, według wynalazku, pozwala na uzyskanie nanometrycznych cząstek tlenku złota (III) z dużą wydajnością, około 99%. Zaletą proponowanego rozwiązania jest brak konieczności użycia

skomplikowanych i drogich urządzeń, przez co sposób jest prosty, tani, a czas syntezy krótki. Synteza jest możliwa do przeprowadzenia w temperaturze pokojowej. Wytworzone nanocząstki tlenku złota są stabilne w warunkach normalnych ($T = 20^\circ$) przez około 1 tydzień, a dodatkowo czas ten można wydłużyć poprzez przechowywanie materiału w opakowaniu dającym ochronę przed światłem jak np. ciemne szkło i ewentualnie obniżenie temperatury np. przechowywanie w lodówce.

Sposób wytwarzania nanometrycznych cząstek tlenku złota (III), według wynalazku, objaśniono poniżej w praktycznych przykładach realizacji oraz na rysunku, na którym na fig. 1 pokazano wysokorozdzielczy obraz pojedynczego kryształu Au_2O_3 , uzyskany przy pomocy techniki HRSTEM (z ang. High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy) wraz z jego analizą FFT (z ang. Fast Fourier Transform), a na fig. 2 widmo charakterystyczne dla sferycznych cząstek tlenku złota, otrzymane w badaniach spektrofotometrycznych.

Przykład 1

Do 95 ml roztworu $HAuCl_4$ o stężeniu $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ i temperaturze $85^\circ C$, dodano 5 ml wodnego roztworu kwasu L-askorbinowego o stężeniu $3,75 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Całość mieszano na mieszadle magnetycznym z szybkością 600 obr/min przez 30 minut, a temperaturę utrzymywano na poziomie $100^\circ C$. Otrzymany roztwór koloidalny pozostawiono do powolnego wystygnięcia do temperatury pokojowej. Po 12 godzinach do roztworu dodano steryczny stabilizator cząstek w postaci proszku alkoholu poliwinylowego w ilości 0,0295 g na 100 ml roztworu. Roztwór mieszano na mieszadle magnetycznym do całkowitego rozpuszczenia stabilizatora. Następnie dodano 0,01 g $NaClO_4$ i całość ponownie mieszano przez około 5 minut, po czym odstawiono na 12 godzin do ciemni, w celu ochrony przed działaniem promieni słonecznych. W wyniku prowadzonej syntezy

otrzymano stabilny roztwór koloidalny tlenku złota (III) o intensywnie różowej barwie.

Następnie oznaczono rozmiary zawieszonych w roztworze cząstek Au_2O_3 z użyciem wysokorozdzielczej mikroskopii skaningowo-transmisyjnej HRSTEM i określono wielkość ich średniej średnicy na 20 – 25 nm. Dodatkowo, przeprowadzono analizę FFT (szybka transformacja Fouriera) obrazu mikrostruktury obszarów 1 i 2 zaznaczonych na fig. 1, umożliwiającą pomiar odległości {0,286 nm dla (1 -1 -3) i 0,262 nm dla (1 -3 1), 0,215 nm dla (-1 -1 5) i 0,228 nm dla (-1 3 3)} oraz kątów pomiędzy płaszczyznami krystalograficznymi (odpowiednio ~55 i ~50 stopni) uzyskanego produktu, potwierdzając jego rombowa strukturę krystalograficzną, charakterystyczną dla tlenku złota (III). Dodatkowo w badaniach spektrofotometrycznych (spektrofotometr UV-Vis, Shimadzu) zarejestrowano widmo absorpcyjne (fig. 2) z maksimum położenia pików dla 530 nm, typowym dla cząstek metalicznych.

Uzyskany roztwór koloidalny Au_2O_3 może być stosowany bezpośrednio po wytworzeniu. W temperaturze 20°C jest on stabilny przez 7 dni.

Przykład 2

Do 95 ml roztworu HAuCl_4 o stężeniu $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ i temperaturze 95°C, dodano 5 ml wodnego roztworu kwasu D-askorbinowego o stężeniu $3,75 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Całość mieszano na mieszadle magnetycznym z szybkością 300 obr/min przez 30 minut, a temperaturę utrzymywano na poziomie 98°C. Otrzymany roztwór koloidalny pozostawiono do powolnego wystygnięcia do temperatury pokojowej, po czym odstawiono na 12 godzin do ciemni, w celu ochrony przed działaniem promieni słonecznych. W wyniku prowadzonej syntezy otrzymano stabilny roztwór koloidalny tlenku złota (III) o intensywnie czerwonej barwie i średniej średnicy cząstek 20 – 25 nm, potwierdzonej badaniami z użyciem wysokorozdzielczej mikroskopii skaningowo-transmisyjnej HRSTEM wraz z jego analizą FFT. Dodatkowo w

badaniach spektrofotometrycznych zarejestrowano widmo absorpcyjne z maksimum położenia piku dla 530 nm, typowym dla cząstek metalicznych.

Uzyskany roztwór koloidalny Au_2O_3 może być stosowany bezpośrednio po wytworzeniu. W temperaturze 20°C jest on stabilny przez 7 dni.

Przykład 3

Do 50 ml roztworu HAuCl_4 o stężeniu $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ i temperaturze 85°C, dodano 50 ml wodnego roztworu kwasu L-askorbinowego o stężeniu $3,75 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Całość mieszano na mieszadle magnetycznym z szybkością 600 obr/min przez 30 minut, a temperaturę utrzymywano na poziomie 95°C. Otrzymany roztwór koloidalny pozostawiono do powolnego wystygnięcia do temperatury pokojowej. Po 12 godzinach dodano steryczny stabilizator cząstek w postaci proszku alkoholu poliwinylowego w ilości 0,0295 g na 100 ml roztworu. Roztwór mieszano na mieszadle magnetycznym do całkowitego rozpuszczenia stabilizatora i odstawiono na 12 godzin do ciemni. W wyniku prowadzonej syntezy otrzymano stabilny roztwór koloidalny tlenku złota (III) o intensywnie różowej barwie i średniej średnicy cząstek 20 – 25 nm, potwierdzonej badaniami z użyciem wysokorozdzielczej mikroskopii skaningowo-transmisyjnej HRSTEM wraz z jego analizą FFT. Dodatkowo w badaniach spektrofotometrycznych zarejestrowano widmo absorpcyjne z maksimum położenia piku dla 530 nm, typowym dla cząstek metalicznych.

Uzyskany roztwór koloidalny Au_2O_3 może być stosowany bezpośrednio po wytworzeniu. W temperaturze 20°C jest on stabilny przez 7 dni.

Przykład 4

Do 95 ml roztworu HAuCl_4 o stężeniu $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ i temperaturze 90°C, dodano 5 ml wodnego roztworu kwasu D-askorbinowego o stężeniu $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Całość mieszano na mieszadle magnetycznym z

szybkością 500 obr/min przez 30 minut, a temperaturę utrzymywano na poziomie 90°C. Natychmiast po zmieszaniu reagentów roztwór zabarwił się na różowo-czerwony kolor. Roztwór mieszano jeszcze przez kolejne 5 minut z prędkością 500 obr./min. i utrzymywano temperaturę 90°C. Otrzymany roztwór koloidalny pozostawiono do powolnego wystygnięcia do temperatury pokojowej, po czym odstawiono na 12 godzin do ciemni, w celu ochrony przed działaniem promieni słonecznych.. W wyniku prowadzonej syntezy otrzymano stabilny roztwór koloidalny tlenku złota (III) o intensywnie czerwonej barwie i średniej średnicy cząstek 20 – 25 nm, potwierdzonej badaniami z użyciem wysokorozdzielczej mikroskopii skaningowo-transmisyjnej HRSTEM wraz z jego analizą FFT. Dodatkowo w badaniach spektrofotometrycznych zarejestrowano widmo absorpcyjne z maksimum położenia pików dla 530 nm, typowym dla cząstek metalicznych.

Uzyskany roztwór koloidalny Au₂O₃ może być stosowany bezpośrednio po wytworzeniu. W temperaturze 20°C jest on stabilny przez 7 dni.

Przykład 5

Do 95 ml roztworu H₂AuCl₄ o stężeniu 1,5·10⁻⁴ mol/dm³ i temperaturze 90°C, dodano 5 ml wodnego roztworu kwasu L,D-askorbinowego o stężeniu 6,0·10⁻³ mol/dm³. Całość mieszano na mieszadle magnetycznym z szybkością 360 obr/min przez 25 minut, a temperaturę utrzymywano na poziomie 90°C. Otrzymany roztwór koloidalny pozostawiono do powolnego wystygnięcia do temperatury pokojowej, po czym odstawiono na 12 godzin do ciemni, w celu ochrony przed działaniem promieni słonecznych.. W wyniku prowadzonej syntezy otrzymano stabilny roztwór koloidalny tlenku złota (III) o intensywnie czerwonej barwie i średniej średnicy cząstek 20 – 25 nm, potwierdzonej badaniami z użyciem wysokorozdzielczej mikroskopii skaningowo-transmisyjnej HRSTEM wraz z jego analizą FFT. Dodatkowo w badaniach spektrofotometrycznych zarejestrowano widmo absorpcyjne z maksimum położenia pików dla 530 nm, typowym dla cząstek metalicznych.

Uzyskany roztwór koloidalny Au_2O_3 może być stosowany bezpośrednio po wytworzeniu. W temperaturze 20°C jest on stabilny przez 7 dni.

Przykład 6

Do 5 ml roztworu HAuCl_4 o stężeniu $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ i temperaturze 20°C , dodano 95 ml wodnego roztworu kwasu L-askorbinowego o stężeniu $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ i temperaturze 85°C . Całość mieszano na mieszadle magnetycznym z szybkością 600 obr/min przez 30 minut, a temperaturę utrzymywano na poziomie 100°C . Otrzymany roztwór koloidalny pozostawiono do powolnego wystygnięcia do temperatury pokojowej. Po 12 godzinach dodano steryczny stabilizator cząstek w postaci proszku pirolidonu poliwinylowego w ilości 0,0295 g na 100 ml roztworu. Roztwór mieszano na mieszadle magnetycznym do całkowitego rozpuszczenia stabilizatora. Następnie dodano 0,01 g KClO_4 i całość ponownie mieszano przez około 5 minut, po czym odstawiono na 12 godzin do ciemni. W wyniku prowadzonej syntezy otrzymano stabilny roztwór koloidalny tlenku złota (III) o intensywnie różowej barwie i średniej średnicy cząstek 20 – 25 nm, potwierdzonej badaniami z użyciem wysokorozdzielczej mikroskopii skaningowo-transmisyjnej HRSTEM wraz z jego analizą FFT. Dodatkowo w badaniach spektrofotometrycznych zarejestrowano widmo absorpcyjne z maksimum położenia pików dla 530 nm, typowym dla cząstek metalicznych.

Uzyskany roztwór koloidalny Au_2O_3 może być stosowany bezpośrednio po wytworzeniu. W temperaturze 20°C jest on stabilny przez 7 dni.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nanometrycznych cząstek tlenku złota (III), w postaci roztworu koloidalnego, polegający na mieszaniu roztworu prekursora zawierającego jony Au(III) w postaci roztworu HAuCl_4 z reduktorem w postaci kwasu askorbinowego oraz dodaniu ewentualnie stabilizatorów cząstek i substancji pomocniczych, znamienny tym, że do 5 – 95 ml roztworu HAuCl_4 o stężeniu $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i temperaturze w przedziale 10-100°C, dodaje się 5 – 95 ml wodnego roztworu kwasu L-askorbinowego lub kwasu D-askorbionowego lub kwasu L,D-askorbinowego o stężeniu $2,0 \cdot 10^{-4}$ – $9,0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i miesza się z szybkością 100 - 700 obr/min przez 10 – 60 minut, a temperaturę utrzymuje się na poziomie 80 - 100°C, po czym uzyskany roztwór koloidalny studzi się do temperatury pokojowej.
2. Sposób, według zastrz. 1, znamienny tym, że do wystudzonego roztworu koloidalnego dodaje się steryczny stabilizator cząstek w postaci alkoholu poliwinylowego lub pirolidonu poliwinylowego, w ilości do 5 g na 100 ml roztworu, a następnie miesza do całkowitego rozpuszczenia stabilizatora.
3. Sposób, według zastrz. 2, znamienny tym, że do roztworu koloidalnego zawierającego steryczny stabilizator cząstek dodaje się sól chloranową w postaci NaClO_4 lub KClO_4 , w ilości do 0,1 g na 100 ml roztworu.
4. Sposób, według zastrz. 1 albo 2 albo 3, znamienny tym, że uzyskany roztwór koloidalny nanometrycznych cząstek tlenku złota (III), po jego ostudzeniu, odstawia na co najmniej 12 godzin do ciemni.

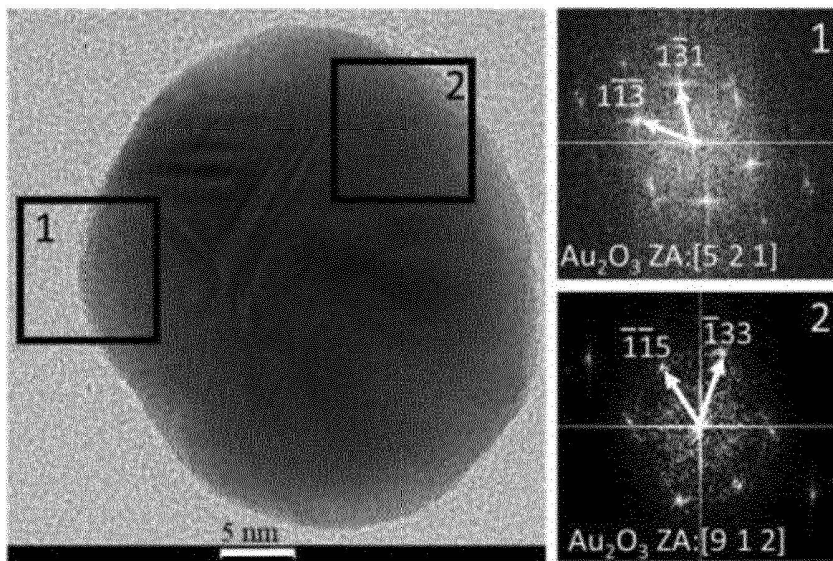


Fig.1

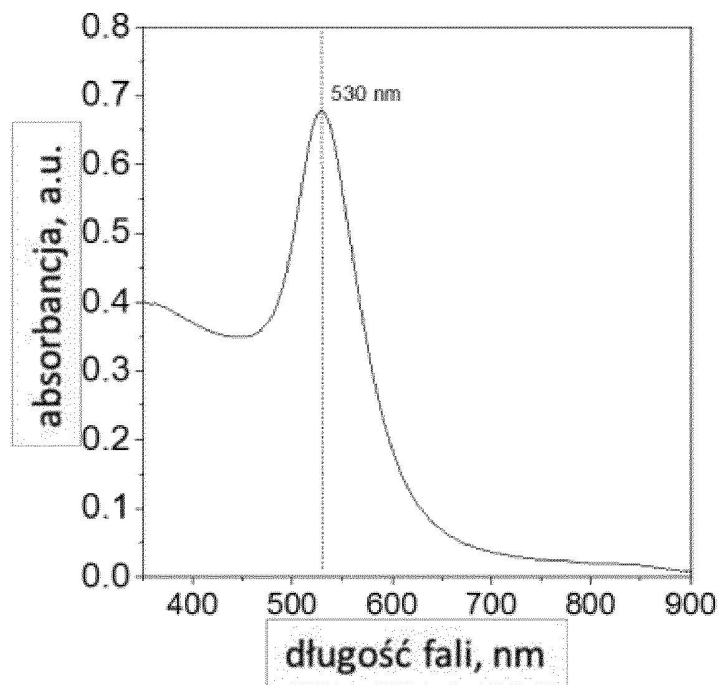


Fig. 2



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.443845

Klasyfikacja zgłoszenia: C01G 7/00, B82Y 40/00		
Podklasy w których prowadzono poszukiwania: C01G B22F B82Y B82B		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: EPODOC WPI (via EPOQUENET), bazy UPRP (e-wyszukiwarka), zasoby Internetu (via google.com)		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	Soledad San Germán Pérez and Raúl Herrera Becerra, "The study of nanoparticles of Au ₂ O ₃ using tannic acid.", 4th International Conference and Exhibition on Materials Science & Engineering, J Material Sci Eng 2015, 4:5, doi.org/10.4172/2169-0022.C1.029	1-4
A	Einhard Schwarzmann u. Erika Fellwock, "Characterization of Goldaquoixide and Goldoxide.", Z. Naturforsch. 1971, 26b, 1369—1370	1-4
A	US2013224885 A1 (KATO YUYA, ITO DAISUKE, KITANI YOSHIKO, TANAKA PRECIOUS METAL IND) 29-08-2013	1-4
A	CN102330149 A (CHANGCHUN APPLIED CHEMISTRY) 25-01-2012	1-4
<input type="checkbox"/> Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
<p>A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.</p>		

Sprawozdanie wykonał/-a:

Jolanta Gajewska
Ekspert

Data:

16.11.2023

Podpis:

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń z dnia 21 lutego 2023 roku.