

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235835**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **415547**

(51) Int.Cl.
B82B 3/00 (2006.01)
C01G 5/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **28.12.2015**

(54) **Sposób otrzymywania stabilnych suspensji nanocząstek srebra
o dodatnim ładunku powierzchniowym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
03.07.2017 BUP 14/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
02.11.2020 WUP 17/20

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT KATALIZY I FIZYKOCHEMII
POWIERZCHNI IM. JERZEGO HABERA POLSKIEJ
AKADEMII NAUK, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAGDALENA OĆWIEJA, Biadoliny Radłowskie, PL
ZBIGNIEW ADAMCZYK, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Andrzej Stachowski

PL 235835 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania na drodze redukcji chemicznej stabilnych suspensji nanocząstek srebra o dodatnim ładunku powierzchniowym do zastosowań w katalizie oraz jako substancji biobójczych.

Dzięki unikatowym właściwościom fizykochemicznym nanocząstki srebra znajdują szereg zastosowań w wielu dziedzinach nauki i przemysłu, wśród których wyróżnić należy m.in. biologię, medycynę, elektronikę, optykę, spektroskopię oraz katalizę. Szeroki wachlarz zastosowań nanocząstek srebra wynika jednak przede wszystkim z ich aktywności przeciwdrobnoustrojowej, którą wykazują w stosunku do wielu patogennych bakterii, grzybów chorobotwórczych oraz wirusów. Jak wynika z literatury fachowej i patentowej, aktywność biologiczną nanocząstek srebra można dodatkowo modelować nie tylko przez kontrolę ich rozmiaru oraz kształtu, ale także przez zastosowanie specyficznych stabilizatorów organicznych bądź nieorganicznych, które zaadsorbowane na powierzchni nanocząstek zapewniają im trwałość, a dodatkowo są także pośrednio lub bezpośrednio zaangażowane w procesy dezaktywacji drobnoustrojów chorobotwórczych.

Wśród licznych metod syntezy suspensji wodnych nanocząstek srebra (hydrozoli) główną rolę odgrywa metoda redukcji chemicznej, w której przez zastosowanie odpowiedniego układu stabilizator/mieszanina oksydacyjno-redukcyjna można kontrolować rozmiar, kształt oraz właściwości powierzchniowe nanocząstek srebra.

Syntezę stabilnych suspensji nanocząstek srebra ujawniono przykładowo w opisach i zgłoszeniach patentowych PL 176202(B1), PL 210388(B1), PL 211422(B1), PL 390437(A1), PL 401528(A1), US 8211205(B1), CN 103923643(B), a także w wielu opracowaniach literatury fachowej.

W większości znanych przypadków wytwarzania suspensji nanocząstek srebra metodą redukcji chemicznej, źródłem jonów srebra – są dobrze rozpuszczalne w wodzie sole srebra, zaś substancjami stabilizującymi utlenione formy reduktora, bądź inne dodatkowe związki chemiczne, które na skutek selektywnej adsorpcji na granicy faz ciało stałe/ciecz nadają nanocząstkom ujemny ładunek powierzchniowy – *Alexander Kamyshny, Slomo Magdassi, „Aqueous Dispersion of Metallic Nanoparticles – Preparation, Stabilization and Application”, Nanoscience, Colloidal and Interfacial Aspects Edited by Victor M. Starov, CRC Press, New York, 1stedn., 2009, vol. 147, ch. 25, pp. 747–778.*

W opisie patentowym US 8211205(B1) ujawniono sposób otrzymywania suspensji nanocząstek srebra, obejmujący wytworzenie kompleksów srebra jonowego, dostarczonego w formie azotanu(V) srebra, z aminami alifatycznymi, aminami aromatycznymi i amidami oraz następczą redukcję kompleksów przy pomocy borowodoru sodu. Proces prowadzi się w niewodnym środowisku reakcji, w którym etanol i toluen są stosowane jako rozpuszczalniki dla reagentów oraz media dyspersyjne nanocząstek. Jako stabilizator wytworzonych nanocząstek srebra stosuje się oleylaminę (nienasyconą aminę pierwszorzędową). Wskazano ponadto, że obecność wody w środowisku reakcji pogarsza właściwości otrzymanych nanocząstek. Opis nie precyzuje, czy tak otrzymane nanocząstki srebra posiadają dodatni czy ujemny ładunek powierzchniowy, ale biorąc pod uwagę niewodne warunki prowadzenia procesu i zachodzący w tych warunkach brak możliwości protonowania grup aminowych amin i amidów użytych do kompleksowania jonów srebra, jest oczywiste dla znawcy, że nanocząstki srebra otrzymane według przedmiotowego sposobu nie charakteryzują się dodatnim ładunkiem powierzchniowym.

Z opisu CN 103923643(B) znany jest materiał kompozytowy zawierający nanocząstki srebra i chiralne kropki kwantowe (nanokrystaliny) siarczku kadmu oraz sposób wytwarzania takiego kompozytu. Kompozyt wytwarza się w procesie sterowanej elektrostatycznie samoorganizacji wcześniej wytworzonych chiralnych i ujemnie naładowanych kropek kwantowych na powierzchni nanocząstek srebra naładowanych dodatnio. Proces prowadzi się w warunkach niewodnych i silnie zasadowych. Otrzymane kropki kwantowe siarczku kadmu stabilizuje się czynnikami chiralnymi w postaci cystyny oraz cysteiny i niektórych jej pochodnych. Do otrzymywania nanocząstek srebra na drodze typowej redukcji chemicznej stosuje się azotan(V) srebra i borowodorek sodu. Opis nie zawiera żadnych wskazówek ani pouczeń dla znawcy co do możliwości użycia wspomnianych aminokwasów lub innych związków zawierających grupy aminową i tiolową do kompleksowania jonów srebra i stabilizowania nanocząstek srebra w procesie ich wytwarzania. Otrzymane nanocząstki srebra są stabilizowane i otrzymują dodatni ładunek powierzchniowy dzięki zastosowaniu wysokocząsteczkowego związku powierzchniowo czynnego jakim jest bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB). Kationy CTAB (będącego czwartorzędową solą

amoniową) nie oddziałują jednak z jonami srebra w sposób umożliwiający utworzenie związku kompleksowego srebra, lecz są jedynie związane w sposób niekowalencyjny z nanocząstkami srebra, otrzymanymi uprzednio na drodze redukcji chemicznej jonów srebra borowodorkiem sodu.

Doniesienia literaturowe wskazują jednak, że nanocząstki srebra charakteryzujące się dodatnim ładunkiem powierzchniowym są materiałem bardziej pożądanym w zastosowaniach praktycznych, m.in. znacznie podnoszą wydajność analizy w powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii ramanowskiej (SERS) – Sharah M. Ngola, Jingwu Zhang, Breeana L. Mitchell, Narayan Sundararajan, Strategy for improved analysis of peptides by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) involving positively charged nanoparticles, *J. Raman Spectrosc.* 2008, 39, 611–619, a także są bardziej efektywne w zwalczaniu bakterii i wirusów bowiem na skutek przyciągających oddziaływań elektrostatycznych z ujemnie naładowanymi błonami komórkowymi mogą w łatwy sposób wchodzić w interakcje z drobnoustrojami – Alexander Kamyshtny, Slomo Magdassi, „Aqueous Dispersion of Metallic Nanoparticles – Preparation, Stabilization and Application”, *Nanoscience, Colloidal and Interfacial Aspects Edited by Victor M. Starov*, CRC Press, New York, 1stedn., 2009, vol. 147, ch. 25, pp. 747–778.

Pomimo znaczenia praktycznego nanocząstek srebra o dodatnim ładunku powierzchniowym, nie są obecnie znane efektywne metody wytwarzania ich stabilnych suspensji. Jest to spowodowane faktem, że większość prostych kationów nieorganicznych, mogących potencjalnie pełnić rolę stabilizatorów takich nanocząstek, występuje w roztworach wodnych w postaci akwakompleksów niemających zdolności stabilizacji zredukowanych atomów w formie klasterów srebra. Z tego też powodu, w znanych rozwiązaniach dotyczących syntezy dodatnio naładowanych nanocząstek srebra stosuje się wysokocząsteczkowe związki organiczne jak surfaktanty (np. bromek cetylotrimetyloamoniowy CTAB), polielektrolity (poli(chlorowodorek diallilodimetyloamoniowy) (PDDA), poli(chlorowodorek alliloaminy) (PAH), polietylenoimina (PEI), spermina), poliaminokwasy (polilizyna (PLL)) czy białka (albumina ludzka (HSA)), które w głównej mierze zapewniają stabilizację steryczną.

Prostota tego typu rozwiązań, wynikająca z zastosowania stabilizacji sterycznej w syntezach dodatnio naładowanych nanocząstek srebra niesie jednak za sobą również znaczne ograniczenia. Przede wszystkim obecność wysokocząsteczkowych związków organicznych w suspensjach wodnych (hydrozolah) powoduje, że właściwości biobójcze nanocząstek są osłabiane, bądź maskowane. Obecność organicznej otoczki na powierzchni nanocząstek srebra utrudnia uwalnianie srebra jonowego, które odgrywa istotną rolę w mechanizmach aktywności przeciwdrobnoustrojowej nanocząstek. Ponadto równowagi między stężeniem stabilizatora zaadsorbowanego na powierzchni nanocząstek oraz stężeniem niezwiązanych molekuł obecnych w suspensjach, uniemożliwiają efektywne wytwarzanie monowarstw nanocząstek srebra o wysokim stężeniu powierzchniowym w procesach samoorganizacji monowarstw. Z tego też powodu tak stabilizowane suspensje nanocząstek srebra są również mało efektywne jako katalizatory.

Pewną metodą eliminacji wskazanych wyżej niedogodności były próby zastąpienia wysokocząsteczkowych związków organicznych przez molekuły aminokwasów, a w szczególności przez cysteinę, która w odpowiednich warunkach pH miała nadawać nanocząstkom srebra dodatni ładunek powierzchniowy. W typowym podejściu do powyższego problemu, nanocząstki srebra wytwarzano w redukcji jonów srebra dostarczonych w postaci azotanu srebra borowodorkiem sodu, a następnie prowadzono tzw. wymianę liganda na granicy faz ciało stałe/roztwór, dodając do mieszaniny reakcyjnej wodny roztwór L-cysteiny o kontrolowanym stężeniu molowym. Zakładano bowiem, że dojdzie do wytworzenia wiązania kowalencyjnego między powierzchniowymi atomami srebra oraz atomami siarki, zaś dzięki protonacji grup aminowych cysteiny w $\text{pH} < 5,4$ nanocząstki będą wykazywały dodatni ładunek powierzchniowy.

Niestety liczne prace badawcze dowiodły, że tego typu hydrozole są niestabilne, gdyż następuje szybka agregacja nanocząstek srebra będąca konsekwencją tworzenia się wiązań wodorowych między molekułami cysteiny zaadsorbowanymi na sąsiednich nanocząstkach. Dodatkowo wykazano, że w tych warunkach dochodzi do wytworzenia wiązań disiarczkowych pomiędzy molekułami cysteiny, w związku z czym proces adsorpcji molekuł cysteiny na powierzchni srebra nie przebiega efektywnie.

Szereg informacji na ten temat dostępnych jest w doniesieniach literaturowych:

- Saikat Mandal, Anand Gole, Neeta Lala, Rejesh Gonnade, Vivek Ganvir, Murali Sastry, “Studies on the reversible aggregation of cysteine-capped colloidal silver particles interconnected via hydrogen bonds” *Langmuir* 2001, 17, 6262–6268.

- Seong-Ho Choi, See-Hee Lee, Young-Mi Hwang, Kwang-Pill Lee, Hee-Dong Kang, "Interaction between the surface of the silver nanoparticles prepared by γ -irradiation and organic molecules containing thiol group" *Radiation Physics and Chemistry* 2003, 67, 517–521.
- Zheng Ping Li, XiuRuiDuan, Cheng Hui Liu, Bao An Du, "Selective determination of cysteine by resonance light scattering technique based on selfassembly of gold nanoparticles" *Analytical Biochemistry* 2006, 351, 18–25.
- Cuiyu Jing, Yan Fang, "Experimental (SERS) and theoretical (DFT) studies on the adsorption behaviors of L-cysteine on gold/silver nanoparticles" *Chemical Physics* 2007, 332, 27–32.
- Anikó Szalai, Áron Sipos, Edit Csapó, László Tóth, Mária Csete, Imre Dékány, "Comparative study of plasmonic properties of cysteine-functionalized gold and silver nanoparticle aggregates" *Plasmonic* 2013, 8, 53–62.

Nie ujawniono jednak ani w literaturze fachowej, ani patentowej metody otrzymywania za pomocą redukcji chemicznej stabilnych suspensji nanocząstek srebra o dodatnim ładunku powierzchniowym, stabilizowanych aminokwasem L-cysteiną.

Zagadnieniem technicznym postawionym przed wynalazkiem jest opracowanie wydajnej metody otrzymywania stabilnych suspensji nanocząstek srebra o dodatnim ładunku powierzchniowym, pozbawionych wysokocząsteczkowych związków polimerowych, polielektrolitów bądź surfaktantów jako stabilizatorów, a bazujących w tym zakresie na niskocząsteczkowych związkach organicznych, takich jak aminokwasy, posiadające grupę tiolową.

Rozwiązanie tak postawionego zagadnienia wymaga znalezienia takiego związku chemicznego, który po wprowadzeniu do układu reduktor/stabilizator, zapewni redukcję jonów srebra i formowanie nanocząstek w obecności niskocząsteczkowych stabilizatorów organicznych w postaci aminokwasów.

Rozwiązanie tak postawionego zagadnienia wymaga jednocześnie znalezienie dla układu reduktor/stabilizator takiego reduktora, który nie wchodziłby w reakcję z jonogennymi grupami obecnymi w molekułach stabilizatora, które na skutek protonacji mają nadawać nanocząstkom dodatni ładunek powierzchniowy, a ponadto oprócz obu tych podstawowych warunków koniecznych dla znalezienia efektywnego układu reduktor/stabilizator, dodatkowo należy rozwiązać problem zakresu stężeń poszczególnych reagentów w mieszaninie reakcyjnej oraz warunków prowadzenia procesu (w tym głównie temperatury, wartości pH oraz stężenia tlenu rozpuszczonego w suspensji, ze względu na możliwe reakcje z molekułami stabilizatora).

Okazało się nieoczekiwanie, że postawione wyżej zagadnienia techniczne spełnia układ reduktor/stabilizator, w którym do syntezy nanocząstek srebra używa się jako czynnika redukującego borowodoru sodu, w mieszaninie z jonami srebra skompleksowanymi uprzednio (tj. przed reakcją redukcji) przez cząsteczki L-cysteiny, a wprowadzonymi do wodnego środowiska reakcji w postaci azotan(V) bądź octanu srebra.

Zgodnie z wynalazkiem, sposób otrzymywania stabilnych suspensji nanocząstek srebra o dodatnim ładunku powierzchniowym na drodze redukcji chemicznej, z użyciem borowodoru sodu jako czynnika redukującego, kompleksów srebra jonowego utworzonych przez zmieszanie rozpuszczalnych w odzie soli srebra jako źródła jonów srebra oraz L-cysteiny, charakteryzuje się tym, że do wodnego roztworu zawierającego jony srebra w postaci azotanu(V) srebra w stężeniu molowym wynoszącym w mieszaninie reakcyjnej od 1 mM do 12,5 mM lub octanu srebra w stężeniu molowym wynoszącym w mieszaninie reakcyjnej od 0,8 mM do 9,4 mM, wprowadza się L-cysteinę w takiej ilości, aby stosunek liczby moli jonów srebra do liczby moli L-cysteiny był w mieszaninie reakcyjnej nie wyższy niż 250, całość miesza się, po czym do roztworu kompleksów jonów srebra z L-cysteiną wprowadza się roztwór borowodoru sodu w takiej ilości, aby jego stężenie molowe w mieszaninie reakcyjnej wynosiło od 0,12 mM do 6,7 mM, a najlepiej od 0,5 do 2,5 mM.

Podczas procesu zachowuje się pH mieszaniny reakcyjnej w przedziale od 2 do 4.

Regulację wartości pH środowiska reakcji przeprowadzi się przy użyciu kwasu nieorganicznego, takiego jak kwas siarkowy(VI) lub organicznego takiego jak kwas octowy, bądź też przez wprowadzenie nadmiaru L-cysteiny.

Korzystnie, zakres temperatur dla prowadzenia reakcji, w anaerobowych bądź aerobowych warunkach, wynosi od 25°C do 40°C.

Wytworzone tym sposobem suspensje nanocząstek srebra po odmyciu nadmiaru reagentów, np. za pomocą metody ultrafiltracji membranowej, są stabilne w temperaturze otoczenia dla stężenia wa-

gowego nanocząstek nie przekraczającego 230 mg/l (dla pH od 3 do 10 oraz dla umiarkowanych wartości siły jonowej), do sześciu miesięcy. Dodatkowo wykazują one właściwości biobójcze przeciw wybranym szczepom bakterii gram dodatnich oraz gram ujemnych, a także grzybom chorobotwórczym.

W odróżnieniu od dodatnio naładowanych nanocząstek srebra stabilizowanych przez wysokocząsteczkowe związki organiczne, nanocząstki otrzymane sposobem według wynalazku wykazują doskonałe właściwości adsorpcyjne na ujemnie naładowanych powierzchniach stałych, a ponadto dzięki możliwości regulowania ich ładunku powierzchniowego przez zmiany pH możliwe jest wytwarzanie monowarstw i multiwarstw nanocząstek o kontrolowanym stężeniu powierzchniowym, co ma szczególnie istotne znaczenie w zastosowaniach praktycznych.

Zasadniczą zaletą wynalazku jest to, że stanowiąca jego istotę efektywna metoda syntezy suspensji nanocząstek srebra za pomocą redukcji chemicznej, pozwala wytwarzać kuliste nanocząstki o kontrolowanych rozmiarach (w zakresie od 5 nm do 55 nm), a także o ładunku powierzchniowym, który można zmieniać zarówno stosunkiem molowym reduktor/stabilizator, jak również takimi parametrami jak pH czy siła jonowa suspensji.

Innymi zaletami opisywanej wyżej metody otrzymywania suspensji nanocząstek srebra jest wykorzystanie dobrze rozpuszczalnych, relatywnie tanich soli jako źródła jonów srebra, zastosowanie handlowo dostępnych niskocząsteczkowych związków organicznych i nieorganicznych, a także możliwość łatwego regulowania parametrów syntezy (temperatura, pH środowiska reakcji) w przystępny sposób.

Korzystnym też, w odniesieniu do innych, znanych metod syntezy nanocząstek srebra, takich jak m.in. metody elektrochemiczne, sonochemiczne czy biologiczne, jest to, że proces otrzymywania suspensji nanocząstek srebra metodą redukcji chemicznej, charakteryzuje się prostotą i łatwością przeprowadzania reakcji w niskich temperaturach oraz wyeliminowaniem wysoce toksycznych rozpuszczalników organicznych. Ponadto, oczyszczanie wytworzonych według wynalazku suspensji nanocząstek srebra z nadmiaru nieprzereagowanych reagentów, które mogą obniżać stabilność hydrozoli, korzystnie przeprowadza się za pomocą ultrafiltracji membranowej, z wykorzystaniem komór filtracyjnych zaopatrzonych w membrany polietersulfonowe o kontrolowanej wielkości porów. Kontrolę postępu oczyszczania można prowadzić przy pomocy pomiaru konduktometrycznego przewodnictwa elektrycznego roztworu lub przy pomocy pomiaru absorbancji widma w zakresie UV-vis.

Podstawowymi zaletami suspensji otrzymanych zgodnie z wynalazkiem jest to, że względu na ich właściwości fizykochemiczne, a w szczególności dodatnią wartość ładunku powierzchniowego, istnieje znaczna liczba możliwości zastosowania ich do modyfikowania powierzchni stałych (głównie ujemnie naładowanych), np. włókien tekstylnych w celu nadania im właściwości biobójczych, podobnie można modyfikować powierzchnie wybranych nośników, np. węglowych lub tlenkowych w celu ich wykorzystania jako potencjalnych katalizatorów o kontrolowanych właściwościach, szczególnie pożądanym w wielu reakcjach organicznych m.in. selektywnego uwodorniania. Ponadto, te suspensje mogą zostać użyte do modyfikacji powierzchni z zastosowaniem innych technik, jak np. spin coating czy dip coating. Dodatkowo mogą one stanowić dodatek lub modyfikator substancji płynnych, jak np. farb o właściwościach biobójczych, bioszkieł czy substancji kontrastowych. Ze względu na swoje unikatowe właściwości suspensje te mogą być stosowane w powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii ramanowskiej (SERS), gdzie zaobserwowano podobną wartość wzmocnienia sygnału markerowych pasm rodaminu R6G jak dla powszechnie syntezowanych hydrozoli z użyciem borowodorku sodu czy cytrynianu trisodu.

Wynalazek w kilku praktycznych przykładach jego realizacji, został szczegółowo objaśniony poniżej.

Przykład 1

Trójszyjną kolbę okrągłodenną o pojemności 100 ml, zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło mechaniczne łopatkowe, umieszczoną na łaźni wodnej o temperaturze 25°C, napełniono 40 ml roztworu azotanu(V) srebra o stężeniu 2,5 mM. Warunki anaerobowe zapewniono przez 30 minutowe przepuszczanie przez układ reakcyjny argonu. Następnie do roztworu azotanu(V) srebra wkroplono 1,2 ml 1,42 mM roztworu L-cysteiny (również sporządzonego w warunkach anaerobowych). Tak sporządzony roztwór o pH 3,4 mieszano ze stałą prędkością 170 obr/min. przez 10 minut. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 0,5 ml 10 mM borowodorku sodu. Mieszanie ze wskazaną prędkością kontynuowano przez 40 minut. Otrzymaną suspensję poddano ultrafiltracji membranowej z wykorzystaniem kolumny filtracyjnej zaopatrzonej w membranę polietersulfonową (MNW 100 000). Roztwór filtrowano do osiągnięcia przewodnictwa odcieku 15 μ S/cm.

Przykład 2

Sposób otrzymywania nanocząstek srebra według przykładu 1, zmieniono tak, że pH mieszaniny reakcyjnej obniżono do wartości 2,5 za pomocą kwasu octowego.

Przykład 3

Sposób otrzymywania nanocząstek srebra według przykładu 1, zmieniono tak, że prowadzono proces w warunkach aerobowych, przy czym pH mieszaniny reakcyjnej obniżono do wartości 2,5 za pomocą kwasu siarkowego(VI).

Przykład 4

Sposób otrzymywania nanocząstek srebra według przykładu 1 zmieniono tak, że jako prekursor jonów srebra zastosowano roztwór octanu srebra o stężeniu 1,42 mM w ilości 40 ml.

Przykład 5

Sposób wytwarzania nanocząstek srebra według przykładu 1 zmieniono tak, że temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższono do 40°C, a czas reakcji wydłużono do 60 minut.

W tabeli poniżej zestawiono wybrane właściwości fizykochemiczne nanocząstek srebra otrzymanych według przykładów nr 1 do 5 ilustrujących istotę wynalazku.

Lp Przykład	Kształt nanocząstek	Wielkość średnia [nm]	Współczynnik polidispersji	Wartość potencjału zeta [mV] dla pH 5,5 I=0,1 mM	Położenie maksimum pasma absorpcyjnego λ [nm]
1	kuliste	15±3	0,321	48±4	396
2	kuliste	5±2	0,209	55±2	389
3	kuliste	10±2	0,234	52±2	392
4	kuliste	15±5	0,523	54±2	398
5	kuliste	5±2	0,316	41±4	384

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania stabilnych suspensji nanocząstek srebra o dodatnim ładunku powierzchniowym na drodze redukcji chemicznej, z użyciem borowodorku sodu jako czynnika redukującego, kompleksów srebra jonowego utworzonych przez zmieszanie rozpuszczalnych w wodzie soli srebra jako źródła jonów srebra oraz L-cysteiny, **znamienny tym**, że zachowując podczas procesu pH mieszaniny reakcyjnej w przedziale od 2 do 4 oraz jej temperaturę w zakresie od 25°C do 40°C, do wodnego roztworu zawierającego jony srebra w postaci azotanu(V) srebra w stężeniu molowym wynoszącym w mieszaninie reakcyjnej od 1 mM do 12,5 mM lub octanu srebra w stężeniu molowym wynoszącym w mieszaninie reakcyjnej od 0,8 mM do 9,4 mM, wprowadza się L-cysteinę w takiej ilości, aby stosunek liczby moli jonów srebra do liczby moli L-cysteiny był w mieszaninie reakcyjnej nie wyższy niż 250, całość miesza się, po czym do roztworu kompleksów jonów srebra z L-cysteiną wprowadza się roztwór borowodorku sodu w takiej ilości, aby jego stężenie molowe w mieszaninie reakcyjnej wynosiło od 0,12 mM do 8,7 mM, a najlepiej od 0,5 do 2,5 mM,
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pH środowiska reakcji reguluje się za pomocą L-cysteiny.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pH środowiska reakcji reguluje się za pomocą kwasu siarkowego(VI).
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pH środowiska reakcji reguluje się za pomocą kwasu octowego.